

N° d'ordre : 169

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Jean-Pierre GOURE

Licencié ès Sciences

Analyse de la structure de rotation du système D-X du spectre de la molécule AsO

Soutenue le 12 Février 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN

Président

J. D'INCAN

R. GRANDMONTAGNE

} Examinateurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

N° d'ordre : 169

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Jean-Pierre GOURE

Licencié ès Sciences

Analyse de la structure de rotation du système D-X du spectre de la molécule AsO

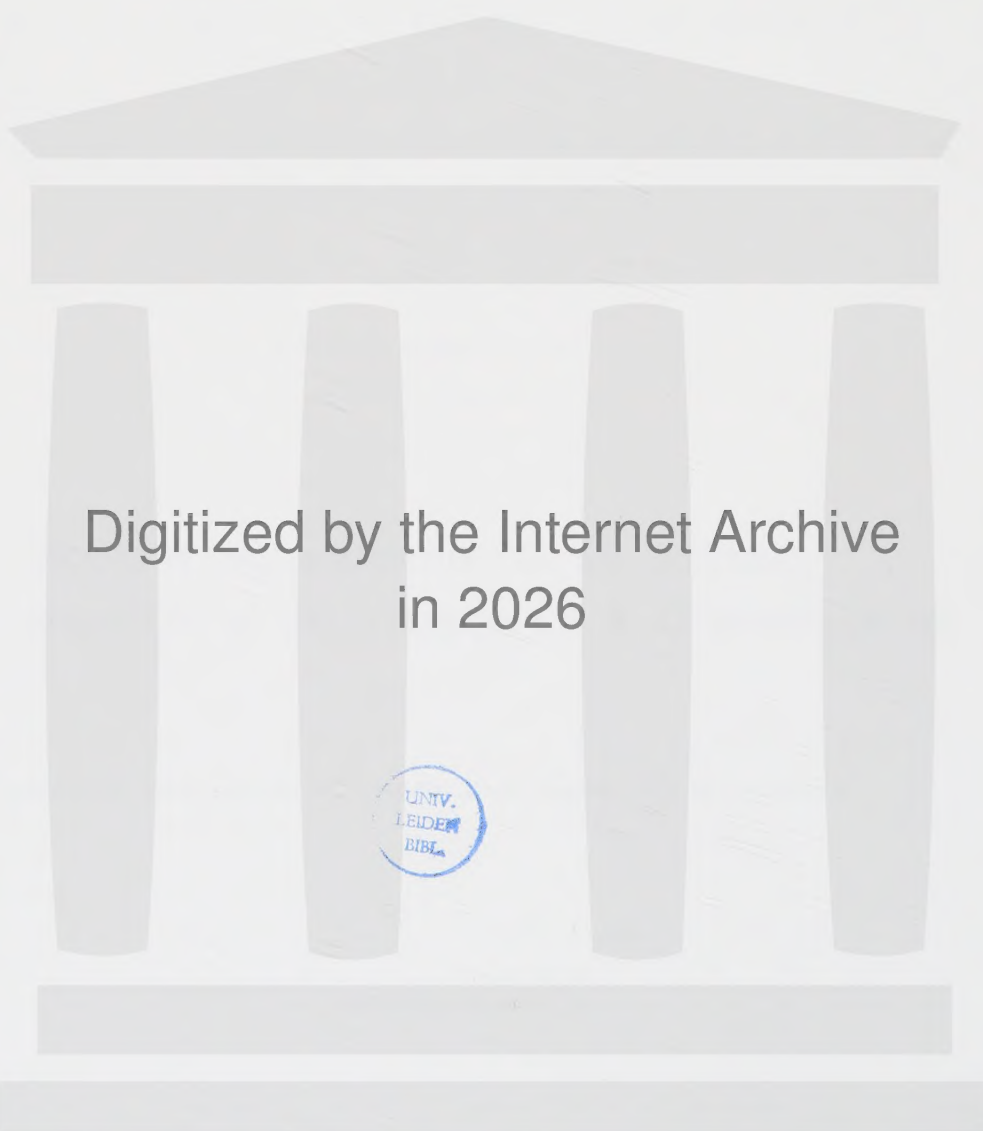
Soutenue le 12 Février 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
J. D'INCAN	} Examinateurs
R. GRANDMONTAGNE	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41553402_0004

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET,

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale

MM. CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.

MM. COSNIER
Mle LAMOURE
PORTHAULT
VALLET

Psychophysiologie
Biologie végétale
Chimie C.S.U.
Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur J.JANIN, Directeur du Laboratoire, pour l'aide, les conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

C'est avec une profonde reconnaissance que je remercie Monsieur le Professeur J.d'INCAN. Il a su me faire profiter de ses grandes connaissances ; ses conseils et ses directives m'ont guidé et m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur R.GRANDMONTAGNE, qui m'a accueilli dans son laboratoire. L'aide matérielle qu'il m'a apportée a grandement facilité mon travail. Il a également accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter, et en particulier mon ami P.PERDIGON pour sa collaboration.

I N T R O D U C T I O N

Le spectre de la molécule AsO a été excité pour la première fois en 1909 par Watteville⁽¹⁾ dans une flamme contenant différentes solutions d'arsenic. Connelly⁽²⁾, Jenkins et Strait⁽³⁾, Shawhan et Morgan⁽⁴⁾ ont mesuré les nombres d'ondes des arêtes des bandes de deux systèmes de doublets $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ situés dans le domaine spectral compris entre 3450 et 2350 Å. Jenkins et Strait⁽³⁾ ont excité le spectre dans une décharge entre deux électrodes entourant un tube de quartz scellé. L'ampoule contenait de l'oxyde d'arsenic et de l'hélium sous une pression de 2cm de mercure. L'énergie était fournie par un oscillateur de puissance 5kW à la longueur d'onde de 80m.

Les systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ sont constitués, le premier par des bandes dégradées vers le rouge dans le domaine spectral 3500-2900 Å, le deuxième par des bandes dégradées vers les courtes longueurs d'onde situées dans la région 2300-2800 Å. L'analyse de vibration de ces deux systèmes a montré que les deux transitions ont le même état inférieur. L'observation des bandes du système $B \rightarrow X$ en absorption par Connelly⁽²⁾ confirme que cet état est l'état fondamental de la molécule AsO. Les écarts entre les arêtes des deux sous-bandes d'une même transition de vibration sont identiques dans les deux systèmes. Ces systèmes ont été tous deux attribués à une transition $^2\Sigma - ^2\Pi$. Chaque sous-bande possède deux arêtes ; ce sont les arêtes R et Q dans le système $A \rightarrow X$ et P et Q dans le système $B \rightarrow X$. L'analyse de la structure de rotation de la bande (0-0) du système $A \rightarrow X$, effectuée récemment par Klynning⁽⁵⁾, confirme cette hypothèse.

En 1960, Lakshman et Tiruvenganna Rao⁽⁶⁾ ont identifié les deux nouveaux systèmes de doublets, $C \rightarrow X^2\pi$ et $D \rightarrow X^2\pi$ dans le domaine spectral 2400-3400 Å, ainsi qu'un système de simplets attribué à la molécule AsO^+ , dont l'étude de la structure de rotation a été faite par Santaram et Tiruvenganna Rao⁽⁷⁾. Le spectre a été excité dans un tube à décharge, en appliquant une tension de 4kV entre des électrodes creuses en nickel contenant de l'oxyde d'arsenic. L'analyse de vibration montre que l'état inférieur de ces deux systèmes est l'état fondamental de la molécule. Le niveau supérieur D appartient au cas b de Hund et le niveau supérieur C au cas a de Hund. En comparant les valeurs du rapport $\frac{\omega_e'}{\omega_e''}$, Lakshman a attribué les niveaux C de AsO et de SbO à un niveau 2A par analogie avec l'état B' de NO dont Miescher⁽⁸⁾ a analysé, en 1956, la structure de rotation. Seul, le niveau D n'a pu être identifié en l'absence d'analyse de rotation.

En 1964, avec le même dispositif expérimental, Ventkataramanaiah et Lakshman⁽⁹⁾ ont observé deux nouveaux systèmes de doublets $E \rightarrow X^2\pi$ et $F \rightarrow X^2\pi$ dégradés vers les grandes longueurs d'onde et situés dans le domaine spectral 4100-3400 Å.

On a excité le spectre de la molécule AsO en appliquant une tension haute fréquence à une ampoule contenant de l'arsenic, des traces d'oxygène et du néon. On a ainsi pu mettre en évidence de nouvelles bandes des systèmes $C \rightarrow X$ et $D \rightarrow X$. L'emploi d'un appareil dispersif de résolution moyenne nous a permis d'effectuer l'analyse de la structure de rotation des bandes les plus intenses du système $D \rightarrow X$ et d'en déduire les constantes de rotation du niveau supérieur D. La discussion détaillée des résultats obtenus conduit à attribuer ce système à une transition $^2\Sigma \rightarrow ^2\pi$ ⁽¹⁰⁾

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET MODE OPERATOIRE

A - GENERATEUR D'ENERGIE

Le spectre de la molécule AsO a été excité en soumettant à un champ électromagnétique de haute fréquence (27 MH) un mélange de vapeur d'arsenic, de néon et d'oxygène. Le générateur d'énergie utilisé, de puissance 1000 W, est essentiellement constitué par deux triodes T 150 1, fonctionnant en classe C. L'énergie est transmise au tube à décharge par un câble coaxial. On réalise l'accord en faisant varier la distance entre les électrodes. Deux milliampèremètres shuntés par des capacités permettent de mesurer les débits grille et plaque des deux triodes oscillatrices.

B - TUBE A DECHARGE

Le tube à décharge est un cylindre en silice fondue de longueur 8cm et de diamètre n'excédant pas 3cm. Le rayonnement est observé à travers une face plane de l'ampoule. Afin d'obtenir une pression partielle d'arsenic suffisante, le tube et les électrodes sont placés à l'intérieur d'un four de 50cm de longueur. Ce four, alimenté sous une tension alternative de 220 volts par l'intermédiaire d'une résistance variable, permet d'atteindre une température de 1000°C au maximum. Les températures inférieures à 600°C sont repérées à l'aide d'un thermomètre à mercure.

Figure 1.

L'ampoule de quartz contenant une très petite quantité d'arsenic solide de pureté 99,998 % est reliée par l'intermédiaire d'un joint quartz-pyrex à une installation à vide constituée d'un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes en série avec une pompe à diffusion d'huile. La pression limite obtenue, que l'on mesure au moyen d'une jauge de MacLeod, est de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. On maintient le vide dans l'ampoule pendant plusieurs jours, puis on introduit de l'oxygène spectroscopiquement pur sous une pression comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} mm de mercure. Puis on introduit du néon spectroscopiquement pur sous une pression de 0,8 à 1 mm de mercure. L'ampoule est ensuite scellée. Figure 2.

C - MESURE DES LONGUEURS D'ONDE

Le spectrographe employé est un appareil SOFICA ouvert à $\frac{f}{19}$, dont l'organe dispersif est un réseau concave comportant 1200 traits par mm. Le spectre se forme sur un film placé sur le cercle de Rowland du réseau. La dispersion obtenue est de 5,50 Å par mm dans le premier ordre et de 2,75 Å par mm dans le second ordre. Le blaze du réseau dans le second ordre correspond à un domaine spectral qui s'étend de 2500 Å à 2900 Å.

On a utilisé les films "Spectrum analysis" et Kodak "S.W.R.". Ces derniers, développés avec du révélateur D19, ont un facteur de contraste élevé. Les distances entre les raies ont été mesurées à l'aide d'un comparateur Hilger avec une incertitude absolue de quelques microns. Les longueurs d'onde des raies du spectre du fer prises comme référence sont celles fournies par la "Table des raies spectrales" de Saidel, Prokofjew et Raisky. On a constaté que dans un intervalle de 10 mm la dispersion est pratiquement constante. Dans ces conditions, on retrouve les longueurs d'onde des raies du fer à 0,01 Å près. Il faut toutefois tenir compte d'un décalage possible entre le spectre de référence du fer et le spectre de la décharge. Cette erreur systématique a été réduite en prenant les moyennes des mesures effectuées sur plu-

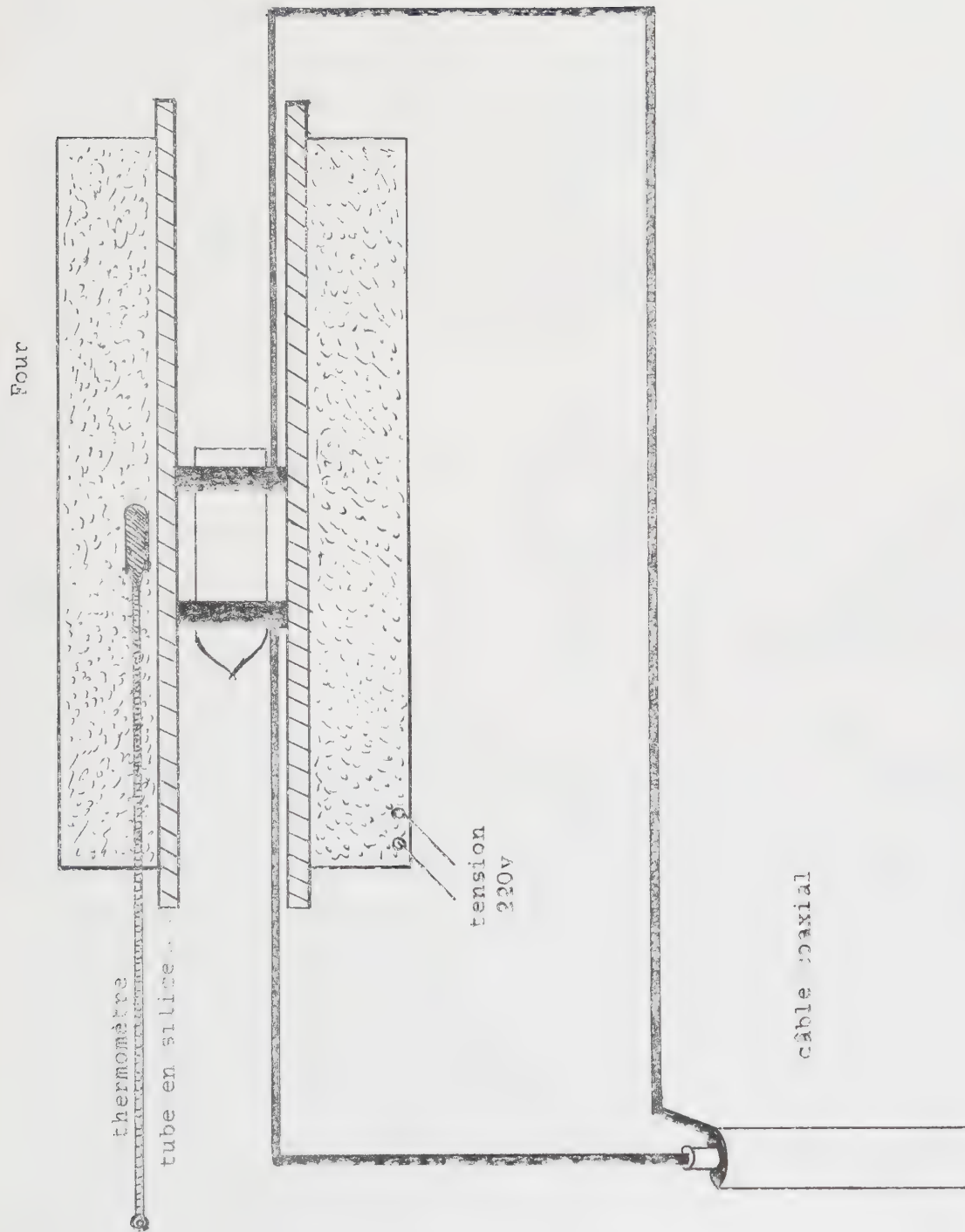


Figure 1
Schéma de l'ampoule à décharge dans le four cylindrique

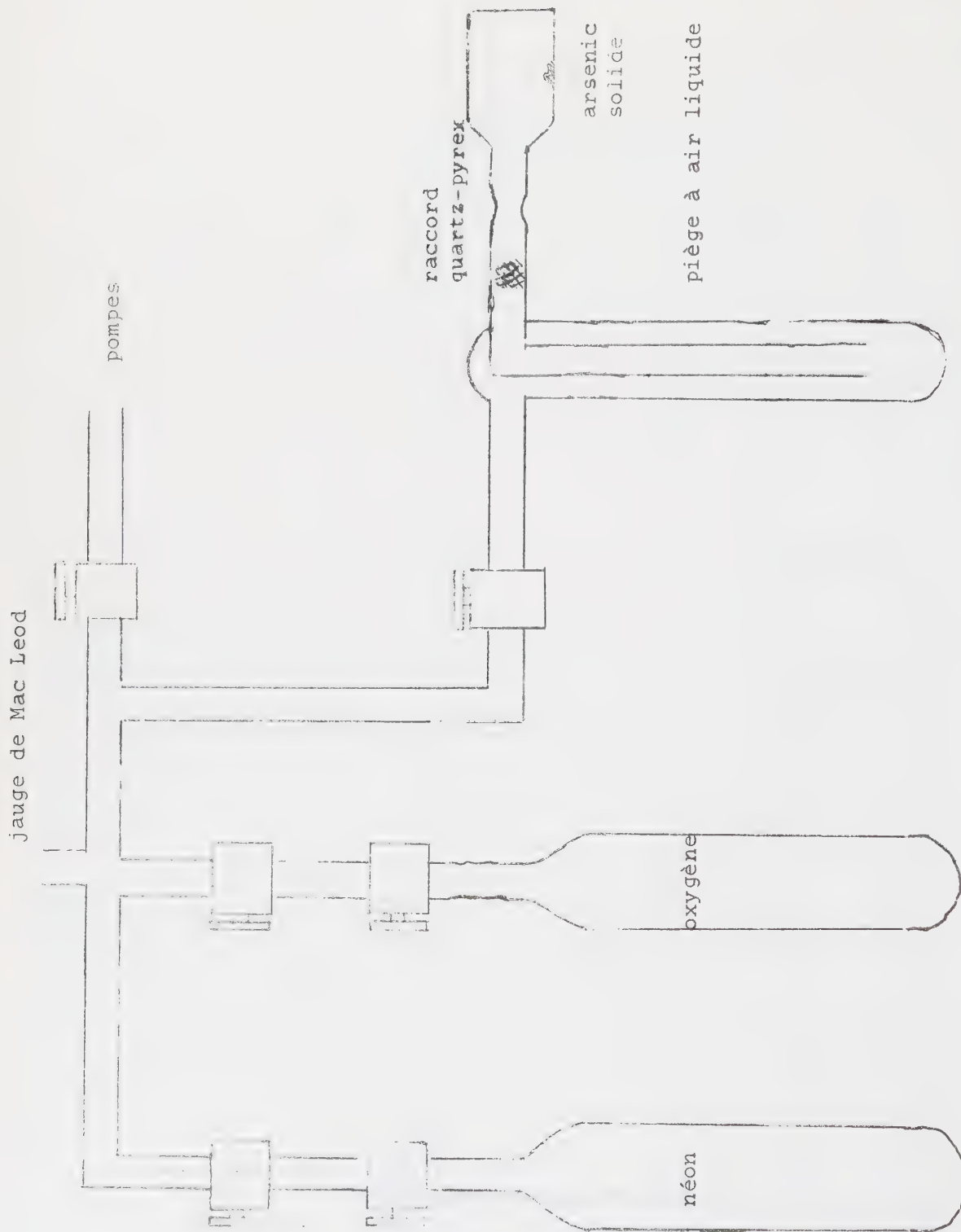


Figure 2
Préparation de l'ampoule à décharge

sieurs enregistrements et en tenant compte de raies internes. Toutes les bandes dont la structure de rotation a été étudiée se trouvent dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 2500 et 2750 Å. Seules les raies de l'arsenic, de longueurs d'onde 2492,91 Å et 2744,991 Å, ont pu servir d'étalon interne dans ce domaine. Elles présentent l'inconvénient d'être éloignées l'une de l'autre, ce qui diminue la précision des mesures. On peut cependant admettre que l'erreur sur la longueur d'onde d'une raie de rotation est de l'ordre de 0,02 Å, ce qui correspond à un état Δv égal à 0,3 cm^{-1} environ. Les longueurs d'onde ont été converties en nombres d'ondes à l'aide de la "Table of wavenumbers" volume 1 du National Bureau of Standards⁽¹¹⁾.

D - CONDITIONS D'EXCITATION DU SPECTRE DE LA MOLECULE AsO

A la température ambiante la décharge a la couleur rouge orangé caractéristique du néon. Cette teinte devient plus pâle à une température voisine de 200°C, puis vire au rose à 280°C. La zone de décharge est alors légèrement teintée par endroit de vert ou de violet et, dans ces conditions, l'intensité des systèmes $C \rightarrow X^2\pi$ et $D \rightarrow X^2\pi$ de la molécule AsO est maximale. Pour des températures plus élevées, le spectre de la molécule As_2 est excité et se superpose à celui de la molécule AsO. Enfin, vers 320°C-340°C, la décharge ne se produit plus. La durée du temps de pose dans les meilleures conditions varie de 15 mn à 2 heures dans le second ordre du réseau. La principale difficulté est d'empêcher la condensation de l'arsenic sur la face plane du tube à décharge. Il suffit toutefois pour éviter cet inconvénient de modifier légèrement la position des électrodes et de rapprocher l'une d'elle de la face antérieure du tube : le dépôt d'arsenic disparaît alors.

C H A P I T R E I I

STRUCTURE DE VIBRATION DES SYSTEMES $C \rightarrow X$ ET $D \rightarrow X$

Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, on a pu exciter les quatre systèmes $A \rightarrow X$, $B \rightarrow X$, $C \rightarrow X$ et $D \rightarrow X$ de la molécule AsO . Les systèmes $A \rightarrow X$, $C \rightarrow X$ et $D \rightarrow X$ sont formés de bandes dégradées vers le rouge, et le système $B \rightarrow X$ de bandes dégradées vers les courtes longueurs d'onde.

Aucune transition nouvelle n'a pu être attribuée aux systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$. Par contre, 34 bandes nouvelles ont été classées dans le système $D \rightarrow X$, et 16 dans le système $C \rightarrow X$. Elles complètent les résultats publiés par Lakshman et Rao en 1960⁽⁶⁾. Les nombres d'ondes des arêtes des nouvelles bandes et les nombres quantiques de vibration correspondants sont rassemblés dans les tableaux I et II. Les tableaux III et IV correspondent aux tableaux de Deslandres ainsi complétés des systèmes $C \rightarrow X$ et $D \rightarrow X$.

L'analyse de vibration des systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ a montré que le dédoublement de spin de l'état fondamental est égal à 1026 cm^{-1} environ et que cet état est un état régulier relevant du cas a de Hund. Les sous-bandes de plus courtes longueurs d'onde sont donc dues à des transitions $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$ ou $C \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$, les sous-bandes de plus grandes longueurs d'onde aux transitions $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ ou $C \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$.

Les sous-bandes de la transition $C \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ sont plus nombreuses et plus intenses que celles appartenant à la transition $C \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$. Comme

les deux sous-bandes d'une même transition du système $C \rightarrow X$ présentent un écart de 972 cm^{-1} , l'état supérieur de ce système est un état régulier dont le dédoublement de spin est de $1026 - 972 = 54 \text{ cm}^{-1}$. Il peut être considéré comme appartenant encore au cas a de Hund. L'analyse de vibration du système $C \rightarrow X^2\pi$ a conduit Lakshman et Rao⁽⁶⁾ à donner la formule suivante :

$$C \rightarrow X^2\pi \quad v = \left. \begin{array}{l} 38637,1 \\ 37664,8 \end{array} \right\} + 656,3(v' + \frac{1}{2}) - 4,85(v' + \frac{1}{2})^2 - 964,0(v'' + \frac{1}{2}) + 4,50(v'' + \frac{1}{2})^2 \quad (\text{II-1})$$

Ces mêmes auteurs⁽⁶⁾ n'ont observé qu'une seule arête par sous-bande du système $D \rightarrow X$. L'étude avec une dispersion élevée a montré qu'en réalité ces sous-bandes présentent deux arêtes. Celle qui est située vers les plus courtes longueurs d'onde est faible et n'est pas résolue ; par contre, la seconde est intense. On n'a pu en aucun cas attribuer l'arête faible à d'autres bandes ou à un effet isotopique dû à l'oxygène O^{16} ou O^{18} . Les écarts constants de 4 cm^{-1} environ entre les arêtes faibles et intenses laissent penser qu'elles appartiennent à la structure de rotation des bandes intenses.

Les bandes du sous-système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ de plus grandes longueurs d'onde sont toujours beaucoup plus faibles que celles de la transition $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$. L'analyse de vibration de ce système a conduit Lakshman et Rao⁽⁶⁾ à proposer la relation suivante qui donne les nombres d'ondes des arêtes :

$$D \rightarrow X^2\pi \quad v = \left. \begin{array}{l} 38805,9 \\ 37780,5 \end{array} \right\} + 611,5(v' + \frac{1}{2}) - 3,338(v' + \frac{1}{2})^2 - 964,0(v'' + \frac{1}{2}) + 4,50(v'' + \frac{1}{2})^2 \quad (\text{II-2})$$

L'écart entre deux sous-bandes du système $D \rightarrow X^2\pi$ est voisin de 1026 cm^{-1} , ce qui correspond au dédoublement de spin de l'état fondamental $^2\pi$. On peut en déduire que l'état supérieur de la transition $D \rightarrow X$ relève du cas b de Hund. En conclusion, on peut prévoir que le niveau supérieur D est un état $^2\Delta(b)$ ou un état $^2\pi(b)$ ou un état $^2\Sigma$, l'hypothèse d'un état $^4\Sigma$ ou $^4\pi$ étant écartée du fait du nombre peu élevé de séries présentes dans une bande.

TABLEAU I

Nouvelles transitions du système $D \rightarrow X^2\Pi$

$D \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$

(v', v'')	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
(5, 1)	2460,61	40628,0
(6, 2)	2482,90	40263,3
(4, 2)	2556,47	39104,7
(2, 1)	2571,75	38872,4
(3, 2)	2595,37	38518,6
(4, 3)	2619,36	38165,9
(4, 4)	2685,08	37231,8
(2, 3)	2702,87	36986,7
(5, 5)	2708,96	36903,6
(3, 4)	2727,75	36649,4
(6, 6)	2734,67	36556,7
(1, 3)	2747,18	36390,2
(3, 5)	2797,51	35735,5
(4, 6)	2823,63	35405,0
(2, 5)	2844,51	35145,1
(0, 4)	2868,33	34853,3
(1, 5)	2893,60	34548,9
(2, 6)	2920,41	34231,7
(0, 5)	2946,04	33934,0
(1, 6)	2972,28	33634,4
(2, 7)	2999,62	33327,8

$D \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$

(v', v'')	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
(5, 0)	2464,75	40559,8
(3, 0)	2537,52	39396,7
(6, 2)	2547,93	39236,8
(5, 2)	2585,60	38660,8
(6, 3)	2610,57	38294,4
(2, 1)	2641,47	37846,4
(1, 1)	2683,87	37248,6
(2, 2)	2708,96	36903,6
(3, 3)	2734,94	36553,1
(6, 5)	2743,19	36443,1
(2, 3)	2780,20	35958,0
(2, 4)	2854,02	35028,0
(3, 5)	2879,80	34714,5
(1, 5)	2983,00	33513,5
(0, 5)	3036,88	32919,0

TABLEAU II

Nouvelles transitions du système $C \rightarrow X^2\Pi$

Système $C \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$

(v', v'')	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
(4, 0)	2437,68	41010,2
(3, 0)	2475,13	40389,7
(4, 2)	2555,94	39112,8
(2, 1)	2575,98	38808,6
(3, 2)	2597,68	38484,4
(1, 2)	2685,08	37231,8
(2, 5)	2849,54	35083,1
(2, 6)	2925,50	34172,2
(0, 5)	2958,15	33795,0
(1, 6)	2981,27	33533,0

Système $C \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$

(v', v'')	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
(4, 0)	2496,83	40038,7
(3, 3)	2732,90	36580,4
(2, 4)	2854,02	35028,0
(3, 5)	2877,86	34737,9
(3, 6)	2954,93	33831,9
(3, 7)	3035,08	32938,5
(0, 5)	3045,56	32825,2

Tableau III : Tableau de Deslandres du

V' V''	0	1	2	3
0	38628,0 (1) 38624,9 (9) 957,7 37602* 607,5	37671,7(1) 37667,1(8) 947,6 36641,1(4) 607,4 607,5	36719,5 (3) 35694,5 (1) 608,5	
1	39236,8 (1) 39232,4 (9) 957,9 38206,6 (5) 597,5 597,3	38276,8(1) 38274,5(9) 947,5 <u>37248,6(4)</u> 597,9 597,8	936,8 600,6	<u>36390,2(3)</u> 596,5
2	39833,6 39829,9 (10) 957,5 38803,9 591,2	<u>38872,4(1)</u> 947,5 <u>37846,4(1)</u> 942,8	938,2 945,6	<u>36986,7(5)</u> <u>35958,0(2)</u> 930,0
3	592,8 40421,1 (7) 957,0 <u>39396,7</u> 584,7	591,0 945,5 585	<u>38518,6(2)</u> 586,1	595,1 <u>36553,1(1)</u> 585
4	41005,8 (6) 957,0 580,8	944,1 579,6	<u>39104,7(3)</u> 938,8 583,3	<u>38165,9(1)</u> 934,1 580
5	41589,2 (1) 958,6 41586,6 (6) <u>40559,9 (3)</u>	<u>40628,0(1)</u>	<u>38660,8(1)</u>	576,3
6			515,3 <u>40263,3(1)</u> <u>39236,8(1)</u> 942,4	<u>38294,4(1)</u> 931,0

Les nombres d'ondes soulignés correspondent aux arêtes des bandes identifiées dans ce travail.

système D $\rightarrow$ X² π

4	5	6	7
<u>34853,3</u> (1) 919.3 33831,9** 912 9	<u>33934,0</u> (1) <u>32919,3</u> (1) 604.9		
	(34548,9)(1) <u>33513,5</u> (1)	<u>33634,4</u> (1) 597.3	
<u>35028,0</u> ** (1)	<u>35143,9</u> (1) 912.2 591.6	<u>34231,7</u> (1) (903,9)	(33327,8)
<u>36649,4</u> (2) 913.9 582.4	<u>35735,5</u> (1) <u>34714,5</u> (1)		
<u>37231,8</u> (1) 918	586.0 909 582.1	<u>35405,0</u> (1) 580.0	
	<u>36903,5</u> (2)	571.7	
920.3	<u>36443,1</u> (1)	<u>36556,7</u>	

() intensité de la bande évaluée dans une échelle de 1 à 10

TABEAU IV

Tableau de Deslandres du système $C \rightarrow X^2 \Pi$

v''	0	1	2	3	4	5	6	7
0	36469,4 958,5 36556,7 949,3 641,17	37530,2 950,5 36556,7 949,3 641,17	36580,4 937,0 36607,4 937,5 651,4-645,3	35643,4 928,3 34669,9 929,3 649,3	34715,1 920,1 33740,6 915,4 649,3	<u>33795,0</u> <u>32825,2</u> 650,3		
1	38154,1 955,7 637,7	38180* 37198,4 945,7 637,6	<u>37231,8</u> 36252,7 935,0	927,8	34389,9 914,4 638,1	33475,5	<u>33533,0</u>	
2	38791,8 955,8 628,5	<u>38808,6</u> 37836,0 945,0	933,0	35958,0 930,0 622,4		<u>35083,1</u> 910,9 <u>34172,2</u>		
3	<u>40389,7</u> 957,0 39420,3 620,5-618,4	948,3	<u>38484,4</u> 628,4	36580,4 927,5	914,7	<u>34737,9</u> 906,0 <u>33831,9</u> 893,4 <u>32938,5</u>		
4	<u>41010,2</u> 954,0 <u>40038,7</u>	941,4	<u>39112,8</u>					

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE ROTATION DES BANDES

DU SYSTEME $D \rightarrow X^2\pi$

Les bandes du système $D \rightarrow X^2\pi$ et celles des systèmes $C \rightarrow X^2\pi$ et $B \rightarrow X^2\pi$ se recouvrent partiellement. On a analysé les sous-bandes (0,0), (0,1), (0,2), (1,0), (1,1), (1,3), (2,0), (2,3) du sous-système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$ et les sous-bandes (0,1) et (1,1) de la transition $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$.

- Transition (0,1)

La sous-bande (0,1) du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$ présente deux arêtes. La première de nombre d'ondes $\nu = 37\,671,6\text{ cm}^{-1}$ est très faible et n'est pas résolue ; la seconde de nombre d'ondes $\nu = 37\,667,6\text{ cm}^{-1}$ est au contraire intense et la structure de rotation est bien apparente. A partir de cette deuxième arête, on observe une vingtaine de raies simples. Dans les suivantes, un léger dédoublement apparaît, la raie située du côté des courtes longueurs d'onde étant nettement la plus faible. La valeur du dédoublement atteint rapidement $0,7\text{ cm}^{-1}$, puis demeure à peu près constante. Chacune des deux composantes paraît simple. Des perturbations importantes semblent exister dans les positions relatives des raies et dans l'intensité de celles appartenant à la série intense. Enfin, une troisième série de raies beaucoup plus faibles, formée par une quinzaine de raies simples, est intercalée à l'intérieur de la série principale, non loin de l'arête intense.

La sous-bande (0,1) du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ est nettement plus faible. On observe une seule série de raies plus larges que dans la sous-bande

précédente. Cet élargissement semble être dû à des superpositions de plusieurs séries. En effet, certaines composantes de rotation sont nettement plus intenses et plus fines ; d'autres, au contraire, apparaissent dédoublées. Deux maximums faibles de nombres d'ondes $36\,646,4\text{ cm}^{-1}$ et $36\,642,7\text{ cm}^{-1}$ forment des arêtes non résolues dégradées vers les grandes longueurs d'onde. Pour les nombres quantiques élevés, cette sous-bande est superposée à la transition $(0,2)$ du sous-système $C \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ dont l'arête a pour nombre d'ondes $36\,580,4\text{ cm}^{-1}$.

- Transition $(0,0)$

La sous-bande $(0,0)$ du système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ a une intensité plus élevée que la bande précédente. Les deux arêtes faible et intense ont respectivement pour nombres d'ondes $38\,628,3$ et $38\,625,3\text{ cm}^{-1}$. On observe une seule série de raies de rotation en dehors de quelques raies faibles séparées au voisinage de l'arête. Les raies de nombre quantique élevé sont faiblement dédoublées et des perturbations apparaissent dans les intensités de certaines composantes. La présence des bandes $(3,2)$ du système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ et $(0,0)$ du système $C \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ limite l'étude de la structure de rotation.

La sous-bande $(0,0)$ appartenant au système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ aurait pour nombre d'ondes $37\,600\text{ cm}^{-1}$ environ. Elle serait donc superposée à la structure de rotation de la transition $(0,1)$ du système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$, mais elle n'est pas apparente sur nos clichés.

- Transition $(1,1)$

La sous-bande $(1,1)$ du système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ est intense et présente une structure analogue à celle de la transition $(0,0)$ du même sous-système. Les nombres d'ondes des arêtes faible et intense sont respectivement $38\,276,2$ et $38\,274,4\text{ cm}^{-1}$. Dans nos conditions expérimentales, on observe une seule série de raies. A partir de la vingt-deuxième raie,

la branche se superpose à la structure de rotation de la transition $(1,0)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{3/2}$ ($\nu = 38\,205,7\text{ cm}^{-1}$) et immédiatement après la trentième raie, elle se confond avec la bande $(0,1)$ du système $C \rightarrow X^2\pi_{3/2}$ ($\nu = 38\,158,4\text{ cm}^{-1}$) qui est très intense. Il n'est plus possible alors de résoudre la structure de la bande $(1,1)$.

La sous-bande $(1,1)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{3/2}$ est faible et présente une structure analogue à celle de la transition $(0,1)$ du même sous-système. L'arête a pour nombre d'onde $37\,249,2\text{ cm}^{-1}$.

- Transition $(1,0)$

La sous-bande $(1,0)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{1/2}$ est très intense. Les arêtes ont pour nombres d'ondes respectifs $39\,236,8\text{ cm}^{-1}$ et $39\,232,4\text{ cm}^{-1}$. On observe quatre séries de composantes, qui se superposent près de la tête en donnant des raies larges ; ensuite, elles se présentent comme des groupes de trois raies régulièrement espacés, séparés par une raie plus faible. Dans les triplets, les deux composantes de plus courte longueur d'onde sont toujours les plus intenses, alors que la troisième composante a une intensité comparable à celle de la quatrième branche. Les écarts entre les composantes du triplet sont de l'ordre de $0,7$ et $1,3\text{ cm}^{-1}$.

A partir de la vingt-neuvième raie, la bande étudiée est superposée à la bande $(4,2)$ du système $C \rightarrow X^2\pi_{1/2}$ ($\nu = 39\,112,8\text{ cm}^{-1}$), puis à la bande $(4,2)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{1/2}$ ($\nu = 39\,104,7\text{ cm}^{-1}$).

La sous-bande $(1,0)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{3/2}$, dont l'arête a pour nombre d'ondes $38\,206,6\text{ cm}^{-1}$, est intense. Elle n'a pu être étudiée car elle se superpose aux bandes $(1,1)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{1/2}$ et $(1,0)$ du système $C \rightarrow X^2\pi_{3/2}$.

- Transition (2,0)

La sous-bande (2,0) est la plus intense du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$. Les nombres d'ondes des arêtes forte et faible sont 39 829,9 et 39 833,6 cm^{-1} . La structure de cette bande est constituée par une série de raies larges et intenses, qui se superposent au voisinage de l'origine pour former des raies très larges, et par une série de raies plus faibles et fines.

L'origine de la sous-bande correspondante du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ a pour nombre d'ondes 38 803,9 cm^{-1} . On n'a pu étudier la structure de rotation de cette sous-bande car elle est superposée à la transition très intense (2,0) du système $C \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ (nombre d'ondes de l'arête : 38 791,8 cm^{-1}).

- Transition (2,3)

Bien que la sous-bande (2,3) du système $D \rightarrow ^2\pi_{\frac{1}{2}}$ soit partiellement superposée à la structure de rotation d'autres transitions, il a été possible de l'analyser partiellement. Une seule arête, la plus intense, de nombre d'ondes 36 986,7 cm^{-1} , a été identifiée ; on constate cependant que l'aspect de la bande est semblable à celui des transitions (0,0) et (1,1). On distingue en particulier une série de raies intenses que l'on a pu mesurer facilement.

- Transitions (0,2) et (1,3)

Les deux bandes (0,2) et (1,3) du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$ sont faibles et sont formées par une seule série de raies. Les nombres d'ondes des arêtes sont 36 719,5 et 36 390,2 cm^{-1} .

- Autres transitions

On a mesuré les têtes de plusieurs autres bandes, mais l'étude de leur structure de rotation n'a pu être effectuée soit parce qu'elles

se trouvaient dans des domaines spectraux où la dispersion était insuffisante (ce qui était le cas des bandes (4,0) et (5,0) qui n'ont été photographiées que dans le premier ordre du réseau), soit parce qu'elles étaient trop faibles ou largement superposées. On a constaté toutefois qu'elles présentent toutes deux arêtes d'intensités différentes, comme les précédentes.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES HYPOTHESES POSSIBLES

SUR LA NATURE DE L'ETAT ELECTRONIQUE D

Les recherches effectuées par Jenkins et Strait ⁽³⁾, puis par Shawhan et Morgan ⁽⁴⁾ sur la structure de vibration des systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ et les récents travaux concernant l'analyse de la structure de rotation de la bande (0,0) du système $A^2\Sigma \rightarrow X^2\pi$ par Klynning ⁽⁵⁾ ont montré que l'état fondamental est un état $^2\pi$ régulier appartenant au cas a de Hund. L'analyse de vibration du système $D \rightarrow X^2\pi$ prouve que l'état supérieur relève du cas b.

I - STRUCTURE DE ROTATION DE L'ETAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL

L'étude de la structure de rotation de la bande (0,0) du système $A^2\Sigma - X^2\pi$ faite par Klynning ⁽⁵⁾ a conduit cet auteur à attribuer à l'état $^2\pi$ les constantes suivantes :

$$\begin{array}{lll} X^2\pi_{\frac{1}{2}} & B_0 = 0,4832 \text{ cm}^{-1} & D_0 = 0,50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ & a = 0,0174 \text{ cm}^{-1} & A = 1025,57 \text{ cm}^{-1} \\ X^2\pi_{\frac{3}{2}} & B_0 = 0,4839 \text{ cm}^{-1} & D_0 = 0,49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Les termes de rotation de l'état fondamental sont donnés par les formules de Hill et Van Vleck ⁽¹²⁾ :

$$F_1(J) = B_V \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4) \Lambda^2} \right] + D_V J^4 \quad \text{IV-1}$$

$$F_2(J) = B_V \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4) \Lambda^2} \right] + D_V J^4 \quad \text{IV-2}$$

où Y représente : $\frac{A}{B_V}$.

L'état $^2\pi$ appartenant strictement au cas a de Hund, puisque le doublement de spin est égal à 1026 cm^{-1} , les relations IV-1 et IV-2 s'écrivent sous la forme du développement suivant en fonction du paramètre : $\left| \left(\frac{B_V}{A} \right) \right|$ (12)

$$F(J) = B_V \left[J(J+1) - \left(\Lambda \pm \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} \pm \frac{B_V}{A\Lambda} \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 \right] \dots \right] + \varphi_1 + D_V J^2 (J+1)^2 \quad \text{IV-3}$$

Cette expression comporte un terme constant $B_V \left[-\left(\Lambda \pm \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} \pm \frac{B_V}{A\Lambda} (-\Lambda^2) \right]$, dont la valeur est faible. On peut l'intégrer dans l'énergie électronique pour chacune des transitions. L'expression IV-3 s'écrit alors à cette constante additive près :

$$F(J) = B_V \left[J(J+1) \pm \frac{B_V}{A\Lambda} \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \varphi_1 + D_V J^2 (J+1)^2 \quad \text{IV-4}$$

soit :

$$F_1(J) = B_1 J(J+1) + \varphi_1 + D_V J^2 (J+1)^2 \quad \text{IV-5} \quad \text{avec : } B_1 = B_V \left(1 - \frac{B_V}{A} \right) \text{ et } \Lambda = 1$$

$$F_2(J) = B_2 J(J+1) + \varphi_1 + D_V J^2 (J+1)^2 \quad \text{IV-6} \quad \text{avec : } B_2 = B_V \left(1 + \frac{B_V}{A} \right) \quad (14)$$

La fonction φ_1 , qui correspond au dédoublement Λ , s'écrit sous la forme $\pm \frac{1}{2} a \left(J + \frac{1}{2}\right)$ pour la composante $^2\pi_1$ et elle est négligeable pour la composante $^2\pi_{\frac{3}{2}}$ (15) lorsqu'il s'agit d'un état $^2\pi(a)$.

On obtient finalement les relations suivantes donnant les termes spectraux :

$$\begin{aligned} \begin{cases} F_{1c}(J) = B_1 J(J+1) + \frac{1}{2} a \left(J + \frac{1}{2}\right) + D_V J^2 (J+1)^2 \\ F_{1d}(J) = B_1 J(J+1) - \frac{1}{2} a \left(J + \frac{1}{2}\right) + D_V J^2 (J+1)^2 \end{cases} \quad \text{IV-7} \quad \text{avec : } B_1 = B_V \left(1 - \frac{B_V}{A} \right) \end{aligned}$$

$$^2\pi_{\frac{3}{2}} F_{2c}(J) = F_{2d}(J) = B_2 J(J+1) + D_V J^2 (J+1)^2 \quad \text{IV-8} \quad \text{avec : } B_2 = B_V \left(1 + \frac{B_V}{A} \right)$$

La valeur du terme a été donnée approximativement par la relation $B_0 \frac{\Delta v}{v} (15)$, dans laquelle Δv représente le dédoublement de spin.



Figure 3

L'état fondamental étant régulier, les niveaux F_1 sont situés au-dessous des niveaux F_2 , conformément à la figure 3.

II - STRUCTURE DE ROTATION DE L'ETAT SUPERIEUR DE LA TRANSITION

L'étude de la structure de vibration du système $D \rightarrow X^2\pi$ a montré que le niveau D relève strictement du cas b de Hund. Compte tenu de la règle de sélection $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$, l'état supérieur peut donc être de l'un des types : $^2\Delta(b)$, $^2\pi(b)$ ou $^2\Sigma$.

La relation de Hill et Van Vleck donnant les termes de rotation pour des niveaux de doublets⁽¹³⁾ s'écrit :

$$F'(K) = B_V[K(K+1) - \Lambda^2 + G^2] + f(K, S) + \varphi_1 + D_V[K^2(K+1)^2] \quad \text{IV-9}$$

Le terme $B_V[G^2 - \Lambda^2]$ est constant pour un niveau électronique déterminé et pour un nombre quantique de vibration v donné, et il a une faible valeur⁽¹³⁾.

Les fonctions φ_1 et $f(K, S)$, qui correspondent respectivement aux dédoublements λ et de spin, sont :

$$\varphi_1 = X_1 + \delta_1 K(K+1) + \mu_1 K^2(K+1)^2 \quad (14)(15) \quad \text{IV-10}$$

$$f(K, S) = \frac{1}{2} \left[A \frac{\Lambda^2}{K(K+1)} + \gamma \right] [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1) + W(K, J-K)] \quad (13)(15) \quad \text{IV-11}$$

Dans le cas des états de doublets la fonction $W(K, J-K)$ est nulle, S est égal à $\frac{1}{2}$ et J peut prendre les valeurs $K + \frac{1}{2}$ et $K - \frac{1}{2}$.

L'expression $f(K, S)$ prend alors la forme suivante :

$$f(K, S) = \frac{1}{2} \left[A \frac{\Lambda^2}{K(K+1)} + \gamma \right] [J(J+1) - K(K+1) - \frac{3}{4}] \quad \text{IV-12}$$

Pour les termes F'_1 correspondant à $J = K + \frac{1}{2}$, elle devient :

$$f(K, S) = + \frac{1}{2} \left[A \frac{\Lambda^2}{K(K+1)} + \gamma \right] K \quad \text{IV-13}$$

et pour les termes F'_2 relatifs à $J = K - \frac{1}{2}$:

$$f(K, S) = - \frac{1}{2} \left[A \frac{\Lambda^2}{K(K+1)} + \gamma \right] (K+1) \quad \text{IV-14}$$

En combinant les relations IV-9, IV-13 et IV-14, on obtient pour les termes F'_1 correspondant à $J = K + \frac{1}{2}$:

$$F_1'(K) = B_v[K(K+1)] + \frac{1}{2}[A \frac{\Lambda}{K(K+1)} + \gamma]K + \varphi_1 + D_v K^2 (K+1)^2 \quad \text{IV-15}$$

et pour les termes F_2' relatifs à $J = K - \frac{1}{2}$:

$$F_2'(K) = B_v[K(K+1)] - \frac{1}{2}[A \frac{\Lambda}{K(K+1)} + \gamma](K+1) + \varphi_1 + D_v K^2 (K+1)^2 \quad \text{IV-16}$$

1 - Cas d'un état $^2\pi$

Dans cette hypothèse, $\Lambda' = 1$. La fonction $f(K, S)$ a pour valeurs $+\frac{1}{2}[\frac{A}{K(K+1)} + \gamma]K$ dans le cas des termes F_1' et $-\frac{1}{2}[\frac{A}{K(K+1)} + \gamma](K+1)$ dans le cas des termes F_2' .

Quant à la fonction φ_1 exprimant le dédoublement Λ , elle est de la forme ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ :

$$\varphi_1 = X_1 + \delta_1 K(K+1) + \mu_1 K^2 (K+1)^2$$

La constante X_1 est très faible et peut être négligée. Les termes $\delta_1 K(K+1)$ et $\mu_1 K^2 (K+1)^2$ s'ajoutent aux termes $B_v K(K+1)$ et $D_v K^2 (K+1)^2$ des relations IV-15 et IV-16. Ainsi peut-on introduire deux nouvelles constantes B_v^1 et D_v^1 , telles que :

$$B_v^1 = B_v + \delta_1$$

$$D_v^1 = D_v + \mu_1$$

On obtient ainsi deux valeurs "effectives" légèrement différentes des constantes de rotation B_v et D_v . Ces deux valeurs sont notées B_v^c et B_v^d , D_v^c et D_v^d par Mulliken ⁽¹⁴⁾⁽¹³⁾.

Dans le cas d'un état $^2\pi(b)$, μ_1 est très faible devant δ_1 . Les relations générales IV-15 et IV-16 qui expriment les termes de rotation deviennent alors :

$$\begin{aligned} F_1(K) &= B_v^1 K(K+1) + \frac{1}{2} \left[\frac{A}{K(K+1)} + \gamma \right] K + D_v^1 K^2 (K+1)^2 \\ F_2(K) &= B_v^1 K(K+1) - \frac{1}{2} \left[\frac{A}{K(K+1)} + \gamma \right] (K+1) + D_v^1 K^2 (K+1)^2 \end{aligned} \quad \text{IV-17}$$

Si on introduit le nombre quantique J , ces relations s'écrivent :

$$F_1(J) = B_v^1 J(J+1) + \frac{1}{2} \left[\frac{A}{J(J+1)} + \gamma \right] J + D_v^1 J^2 (J+1)^2$$

$$F'_{1c}(J) = B'c(J^2 - \frac{1}{4}) - \frac{1}{2} \left[\frac{A}{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})} + \gamma \right] (J+\frac{3}{2}) + D'c(J+\frac{1}{2})^2 (J+\frac{3}{2})^2$$

Les termes : $-\frac{1}{2} \left[\frac{A}{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})} \right] (J+\frac{3}{2})$ et $\frac{1}{2} \left[\frac{A}{(J+\frac{1}{2})(J-\frac{1}{2})} \right] (J-\frac{1}{2})$ diminuent

lorsque J augmente et comme l'analyse de vibration a montré que la valeur A est très faible pour le niveau supérieur, on peut négliger ces termes dans une première approximation. On obtient donc en définitive les relations générales suivantes :

$$\begin{aligned} F'_{1c}(J) &= B'c(J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{1}{2} \gamma (J - \frac{1}{2}) + D'c(J^2 - \frac{1}{4})^2 \\ F'_{1d}(J) &= B'd(J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{1}{2} \gamma (J - \frac{1}{2}) + D'd(J^2 - \frac{1}{4})^2 \end{aligned} \quad \text{IV-18}$$

$$\begin{aligned} F'_{2c}(J) &= B'c(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2}) - \frac{1}{2} \gamma (J + \frac{3}{2}) + D'c(J + \frac{1}{2})^2 (J + \frac{3}{2})^2 \\ F'_{2d}(J) &= B'd(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2}) - \frac{1}{2} \gamma (J + \frac{3}{2}) + D'd(J + \frac{1}{2})^2 (J + \frac{3}{2})^2 \end{aligned} \quad \text{IV-19}$$

2 - Cas d'un état ${}^2\Delta$

Dans cette hypothèse, $\Lambda' = 2$ et la fonction $f(K, S)$ prend alors respectivement les formes : $+\frac{1}{2} \left[\frac{4A}{K(K+1)} + \gamma \right] K$ et $-\frac{1}{2} \left[\frac{4A}{K(K+1)} + \gamma \right] (K+1)$ dans le cas des termes F'_{1c} et F'_{2c} .

La fonction ϕ_1 est identique à celle donnée dans la relation IV-10. Comme Kronig et Van Vleck ont démontré théoriquement que le dédoublement Λ des états ${}^2\Delta(b)$ est proportionnel à $J^2(J+1)^2$ et que le facteur de proportionnalité $(\mu_c - \mu_d)$ est très inférieur à δ_1 , le dédoublement Λ est très faible par rapport à celui observé dans les états ${}^2\pi^{(14)}$.

Les termes $\frac{1}{2} \left[\frac{4A}{K(K+1)} \right] K$ et $-\frac{1}{2} \left[\frac{4A}{K(K+1)} \right] (K+1)$ diminuent lorsque K augmente. Etant donné la très faible valeur de A, on peut les négliger comme dans le cas d'un état ${}^2\pi$.

Ainsi, les relations IV-15 et IV-16 s'écrivent encore sous la forme IV-18 et IV-19 pour un état ${}^2\Delta$.

3 - Cas d'un état $^2\Sigma$

La fonction $f(K, S)$ se réduit à : $+\frac{1}{2} \gamma K$ dans le cas des termes F'_1 et à : $-\frac{1}{2} \gamma(K+1)$ dans le cas des termes F'_2 .

La fonction φ_1 n'a qu'une valeur possible qui peut être intégrée aux valeurs de B_v et de D_v . Comme on l'a vu plus haut, les relations IV-15 et IV-16 prennent alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} F'_1 &= B_v K(K+1) + \frac{1}{2} \gamma K + D_v K^2(K+1)^2 \\ F'_2 &= B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma K + D_v K^2(K+1)^2 \end{aligned} \quad \text{IV-20}$$

III - RELATIONS DONNANT LES NOMBRES D'ONDES DES COMPOSANTES DE ROTATION DANS LES DIFFERENTES HYPOTHESES ENVISAGEES

. Transitions possibles entre un état de doublet appartenant au cas b de Hund et un état $^2\Pi(a)$

Quelle que soit la nature de l'état supérieur, et en tenant compte des règles de sélection $\Delta J = 0 \pm 1$, et du fait que les transitions correspondantes à $\Delta K = \pm 2$ peuvent apparaître, on peut prévoir l'existence des branches suivantes (figures 4 et 5)

Système D $\rightarrow$ $^2\Pi_{1/2}$

$$\begin{aligned} Q_{11} & \quad v = v_0 + F'_1(J) - F''_1(J) \\ Q_{P21} & \quad v = v_0 + F'_2(J-1) - F''_1(J) \\ R_{11} & \quad v = v_0 + F'_1(J+1) - F''_1(J) \\ R_{Q21} & \quad v = v_0 + F'_2(J) - F''_1(J) \\ P_{11} & \quad v = v_0 + F'_1(J-1) - F''_1(J) \\ S_{R21} & \quad v = v_0 + F'_2(J+1) - F''_1(J) \end{aligned} \quad \text{IV-21}$$

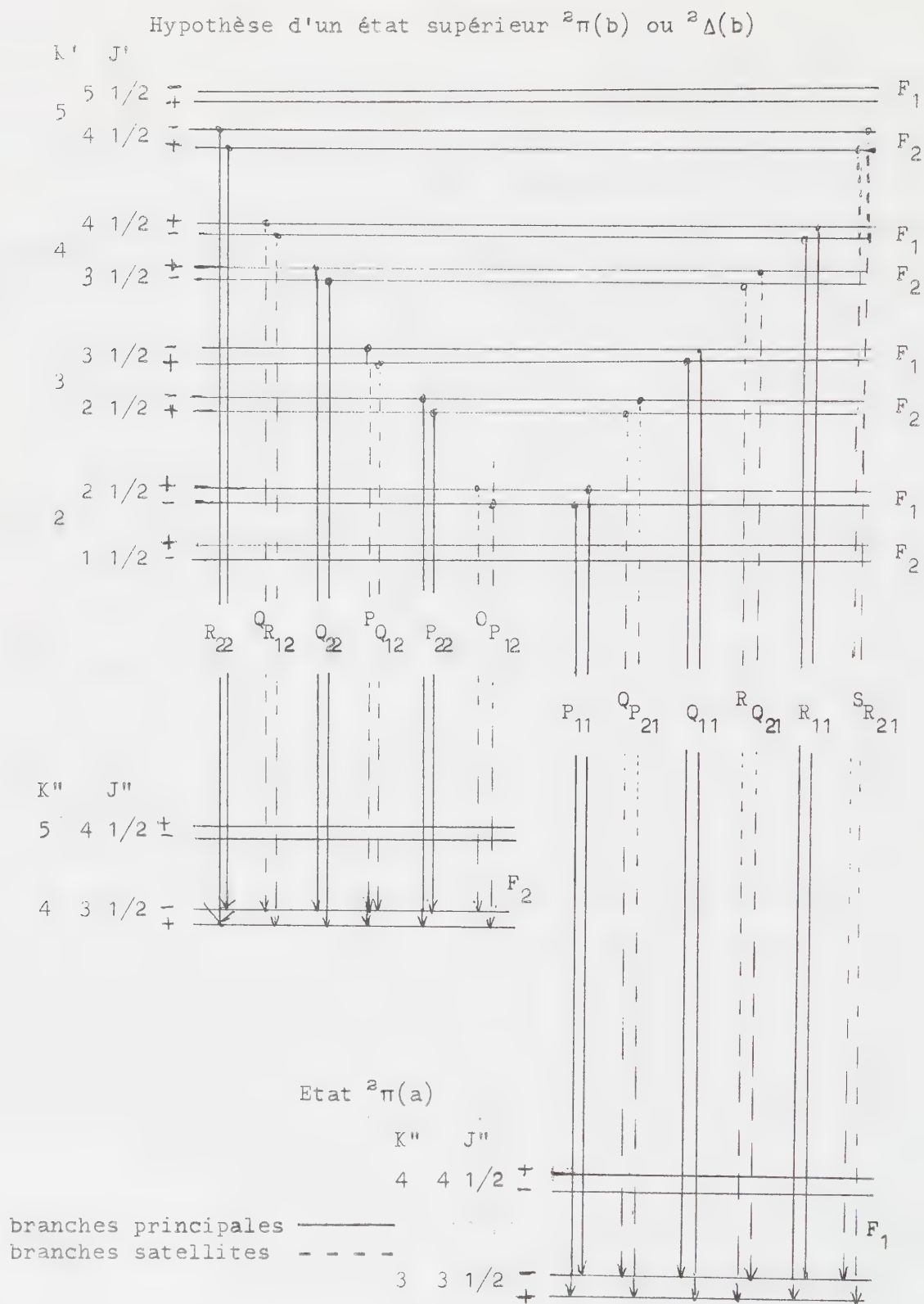


Figure 4

Hypothèse ${}^2\Sigma-{}^2\Pi(a)$

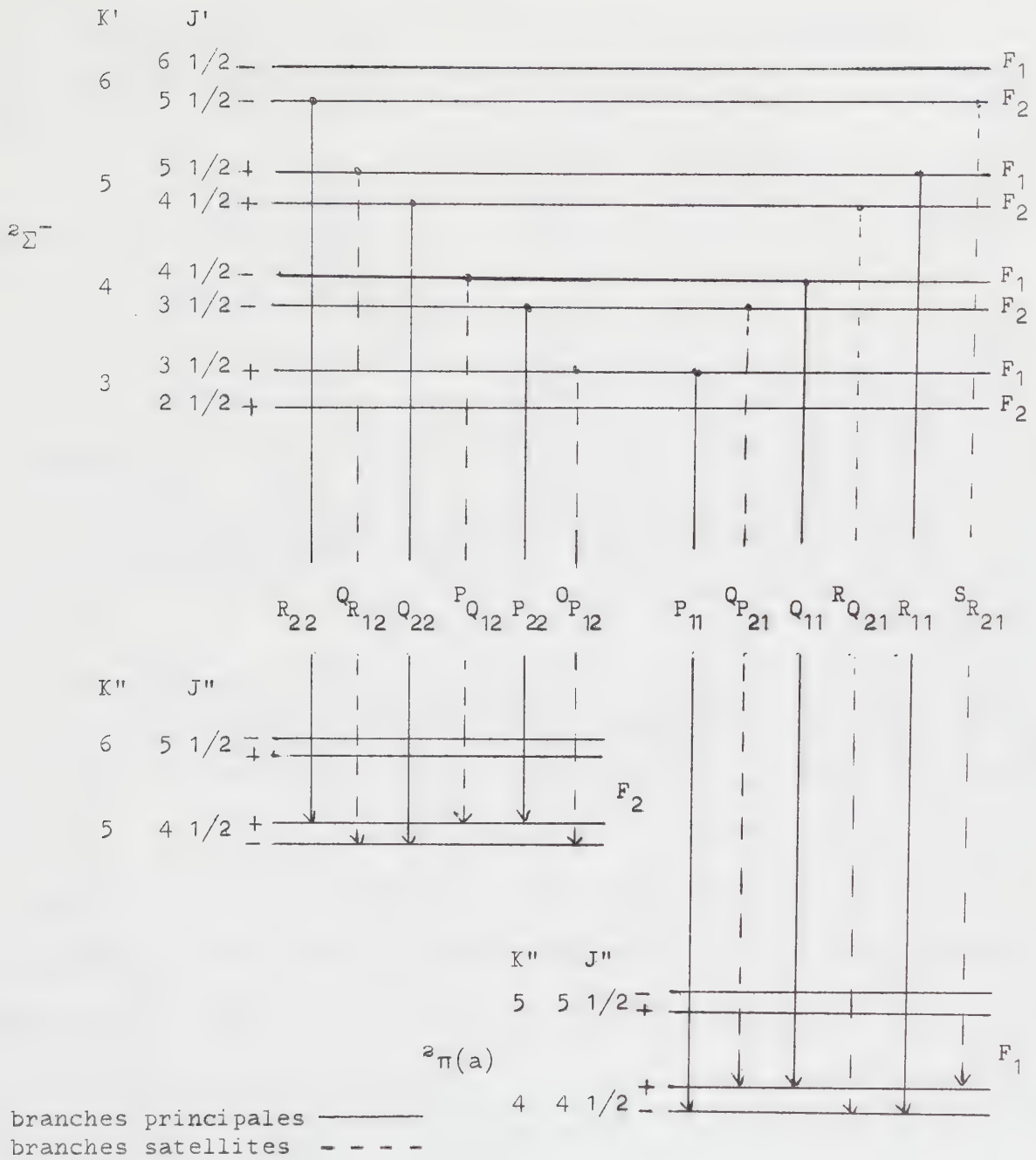


Figure 5

Système D $\rightarrow$ $^2\pi_{3/2}$

$$\begin{array}{ll}
 Q_{22} & v = v'_0 + F'_2(J) - F''_2(J) \\
 Q_{R_{12}} & v = v'_0 + F'_1(J+1) - F''_2(J) \\
 R_{22} & v = v'_0 + F'_2(J+1) - F''_2(J) \\
 P_{Q_{12}} & v = v'_0 + F'_1(J) - F''_2(J) \\
 P_{22} & v = v'_0 + F'_2(J-1) - F''_2(J) \\
 O_{P_{12}} & v = v'_0 + F'_1(J-1) - F''_2(J)
 \end{array}
 \quad \text{IV-22}$$

L'étude de la structure de vibration du système D $\rightarrow$ X a montré que le niveau supérieur D relève strictement du cas b de Hund. Les termes de rotation F'_1 et F'_2 sont très voisins ; pour les faibles valeurs de K, les branches Q_{11} et $Q_{P_{21}}$, R_{11} et $R_{Q_{21}}$, Q_{22} et $Q_{R_{12}}$, $P_{Q_{12}}$ et P_{22} sont alors confondues deux à deux.

Si on néglige en première approximation le dédoublement Λ et le terme en $\frac{\Lambda A}{K(K+1)}$, les termes de rotation sont donnés par les relations suivantes, conformément aux relations IV-9, IV-17 et IV-20 :

$$\begin{array}{ll}
 ^2\Sigma & \Lambda' = 0 \quad \begin{cases} F'_1(K) = B_v K(K+1) + \frac{1}{2} \gamma K \\ F'_2(K) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma(K+1) \end{cases} \\
 & \text{IV-23} \\
 ^2\pi(b) & \Lambda' = 1 \quad \begin{cases} F'_1(K) = B_v [K(K+1) - \Lambda^2] + \frac{1}{2} \gamma K = B_v K(K+1) + \frac{1}{2} \gamma K - B_v \\ F'_2(K) = B_v [K(K+1) - \Lambda^2] - \frac{1}{2} \gamma(K+1) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma(K+1) - B_v \end{cases} \\
 ^2\Delta(b) & \Lambda' = 2 \quad \begin{cases} F'_1(K) = B_v [K(K+1) - \Lambda^2] + \frac{1}{2} \gamma K = B_v K(K+1) + \frac{1}{2} \gamma K - 4B_v \\ F'_2(K) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma(K+1) - 4B_v \end{cases}
 \end{array}$$

Elles ne diffèrent suivant les états que par la constante $B_v \Lambda^2$.

Les relations donnant les nombres d'ondes des composantes de rotation des différentes branches seront donc identiques à la même constante près.

Par suite du dédoublement Λ les branches seront doubles dans le cas des transitions ${}^2\Delta(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$ et ${}^2\Pi(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$, et simples pour un système ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi(a)$ (Figures 6 et 7).

Nous discuterons séparément les différentes hypothèses possibles sur la nature de la transition $D \rightarrow {}^2\Pi(a)$.

Transition ${}^2\Pi(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$

Les formules donnant les nombres d'ondes des composantes de rotation des différentes branches pour la transition ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ sont les suivantes :

Branche Q_{11}

$$v = v_0 + F'_1(J) - F''_1(J)$$

$$v = v_0 - \frac{5B'^1}{4} - B''J + (B'^1 - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 + 2D''J^3 + \frac{1}{2}\gamma(J - \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2})$$

Branche Q_{P21}

$$v = v_0 + F'_2(J-1) - F''_1(J)$$

$$v = v_0 - \frac{5B'^1}{4} - B''J + (B'^1 - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 + 2D''J^3 - \frac{1}{2}\gamma(J + \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2})$$

Cette branche est superposée à la précédente pour les faibles valeurs de J.

Branche P_{11}

$$v = v_0 + F'_1(J-1) - F''_1(J)$$

$$v = v_0 - \frac{B'^1}{4} - (2B'^1 + B'')J + (B'^1 - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 + (4D' + 2D'')J^3 + \frac{1}{2}\gamma(J - \frac{3}{2}) \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2})$$

Branche R_{11}

$$v = v_0 + F'_1(J+1) - F''_1(J)$$

$$v = v_0 - \frac{B'^1}{4} + (2B'^1 - B'')J + (B'^1 - B'')J^2 + (4D' - 2D'')J^3 + \frac{1}{2}\gamma(J + \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2}) + (D' - D'')J^4$$

Branche ${}^K Q_{21}$

$$v = v_0 + F'_2(J) - F''_1(J)$$

$$v = v_0 - \frac{B'^1}{4} - (2B'^1 - B'')J + (B'^1 - B'')J^2 + (4D' - 2D'')J^3 - \frac{1}{2}\gamma(J + \frac{3}{2}) \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2}) + (D' - D'')J^4$$

Les branches R_{11} et ${}^R Q_{21}$ sont superposées pour les faibles valeurs de J.

Etat D : Hypothèse d'un état avec $\Lambda' \neq 0$ ($^2\Delta$ ou $^2\Pi$).

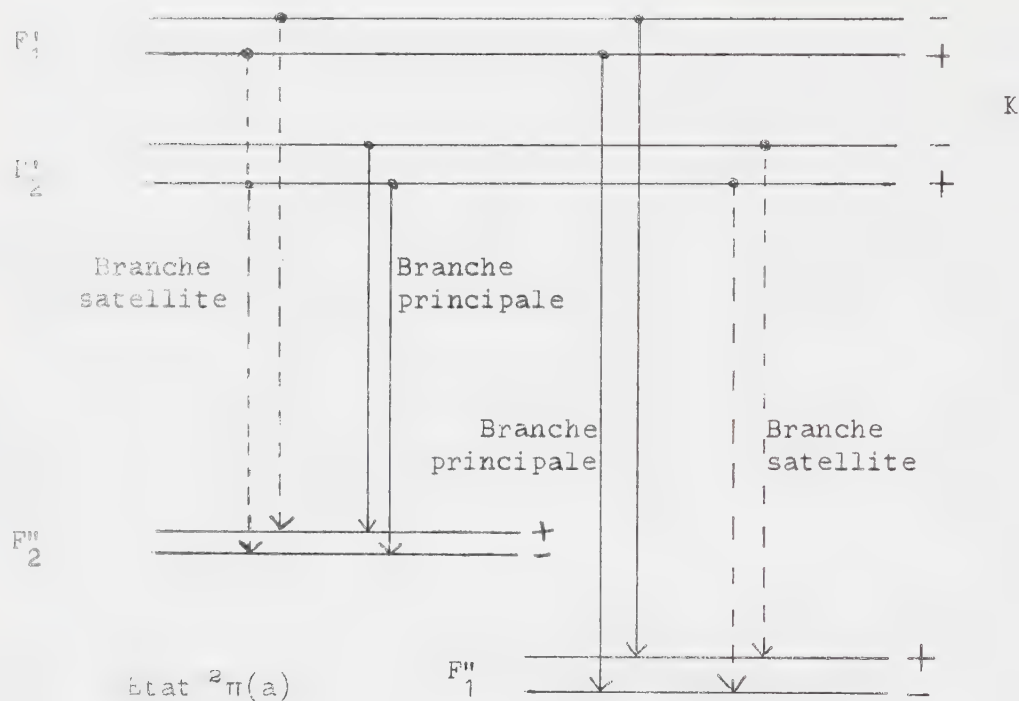


Figure 6

Branche $^2R_{21}$

$$\nu = \nu_0 + F'_2(J+1) - F''_1(J)$$

$$\nu = \nu_0 + \frac{11B'_1}{4} + (4B'_1 - B'')J + (B'_1 - B'')J^2 + (D'_1 - D'')J^4 + (8D'_1 - 2D'')J^3 - \frac{1}{2}\gamma(J + \frac{5}{2}) \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2})$$

Pour la transition $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$ le terme de rotation de l'état fondamental ne comporte plus le terme $\pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2})$. On peut alors écrire les rela-

Etat D : Hypothèse d'un état $^2\Sigma$ ($\Lambda' = 0$).

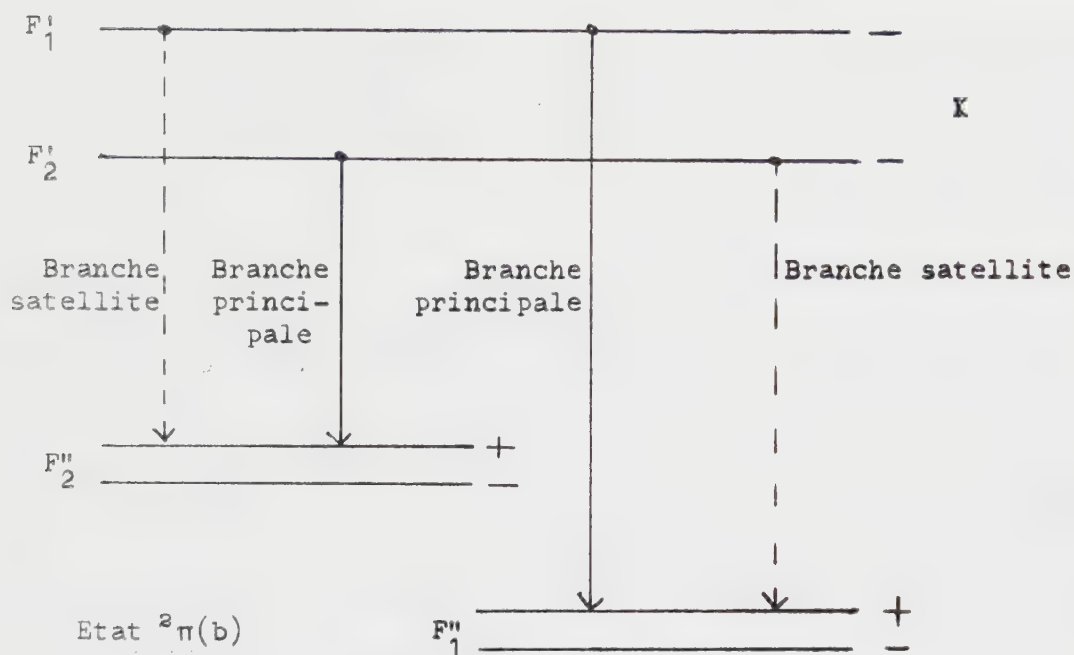


Figure 7

tions :

Branche Q_{22}

$$v = v'_0 + F'_2(J) - F''_2(J)$$

$$v = v'_0 - \frac{B'^i}{4} + (2B'^i - B''^i)J + (B'^i - B''^i)J^2 - \frac{1}{2}\gamma(J + \frac{3}{2}) + (4D' - 2D'')J^3 + (D' - D'')J^4$$

Branche R_{22}

$$v = v'_0 + F'_2(J+1) - F''_2(J)$$

$$v = v'_0 + \frac{11B'^i}{4} + (4B'^i - B''^i)J + (B'^i - B''^i)J^2 - \frac{1}{2}\gamma(J + \frac{5}{2}) + (D' - D'')J^4 + (8D' - 2D'')J^3$$

Branche P_{22}

..(0 = 'A) Σ^B état d'un état H : D .

$$v = v'_0 + F'_2(J-1) - F''_2(J)$$

$$v = v'_0 - \frac{5B'^i}{4} - B''^i J + (B'^i - B''^i) J^2 - \frac{1}{2} \gamma (J + \frac{1}{2}) + (D' - D'') J^4 + 2D'' J^3$$

Branche $Q_{R_{12}}$

$$v = v'_0 + F'_1(J) - F''_2(J)$$

Elle coïncide avec la branche Q_{22} au terme en γ près, car $F'_1(J+1)$ est voisin de $F'_2(J)$.

Branche $P_{Q_{12}}$

$$v = v'_0 + F'_1(J) - F''_2(J)$$

Les nombres d'ondes sont identiques à ceux de la branche P_{22} au terme en γ près.

Branche $Q_{P_{12}}$

Figure 7

$$v = v'_0 + F'_1(J-1) - F''_2(J)$$

$$v = v'_0 - \frac{B'^i}{4} - (2B'^i + B''^i) J + (B'^i - B''^i) J^2 + \frac{1}{2} \gamma (J - \frac{3}{2})$$

Dans cette hypothèse, on doit s'attendre à observer un dédoublement Λ notable des branches ci-dessus dans la transition $\Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 1$.

L'intensité des branches doit correspondre aux règles générales des transitions avec $\Delta \Lambda = 0$. L'état supérieur appartenant au cas $\Lambda = 0$, les branches $\Lambda = 1$ avec $\Delta K \neq \Delta J$ et $\Delta K = \pm 2$ peuvent apparaître avec une intensité notable (14). Quant aux branches $\Lambda = 0$, elles sont toujours faibles. Aussi doit-on observer en pratique des branches P et R intenses et des branches Q très peu développées (figure 8).

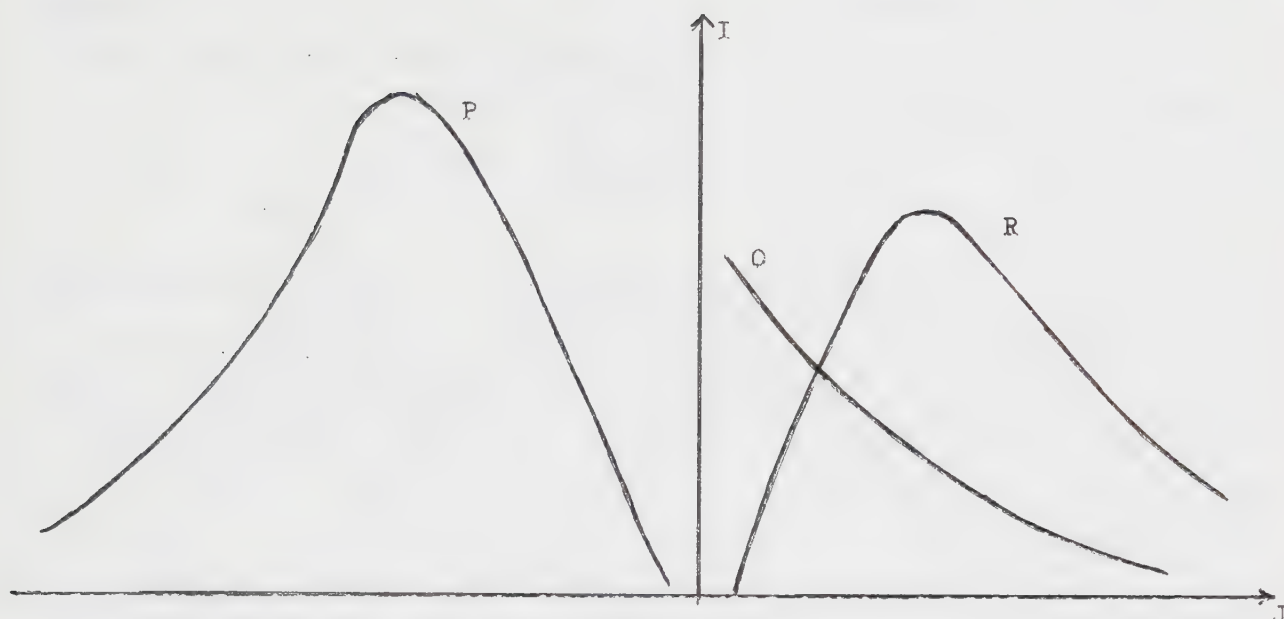


Figure 8

Transition ${}^2\Delta(b) - {}^2\Pi(a)$

Les relations qui donnent les nombres d'ondes des branches dans cette hypothèse sont semblables à celles établies dans le cas d'une transition ${}^2\Pi(b) - {}^2\Pi(a)$.

Comme le dédoublement Λ est négligeable pour les états ${}^2\Delta(b)$, l'écart entre les composantes correspond au dédoublement Λ de l'état inférieur ; il est égal à $\frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$ qui est connu et important pour la composante ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$.

L'intensité des branches est donnée par la règle générale relative aux transitions avec $\Delta\Lambda = 1$ et l'on doit observer des branches Q intenses.

Hill et Van Vleck⁽¹²⁾ ont déterminé théoriquement les facteurs d'intensité dans le cas d'une transition ${}^2\Delta(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$. A l'aide de ces valeurs, on a tracé les courbes représentant la variation théorique de l'intensité des raies de rotation (figures 9 et 10). Elles fournissent la valeur de l'intensité à un facteur multiplicatif près. Les calculs ont été conduits en utilisant la relation :

$$I = g v_i^4 e^{-\frac{B'K(K+1)}{0,7 T}} \quad (14) \quad \text{IV-24}$$

où $K(K+1) = (J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})$ pour les sous-bandes $D \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$. La température T correspond à celle de l'ampoule, $T = 560^\circ\text{K}$. La valeur choisie pour B' est celle du niveau $v' = 0$, soit $B' = 0,3900$. Les courbes ne sont valables que pour les sous-bandes $v' = 0$ $v'' = 0$ et $v' = 0$ $v'' = 1$ du sous-système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$.

Si la valeur du terme en γK est importante, on doit s'attendre à observer deux branches intenses ${}^R Q_{21}$ et Q_{11} dans les transitions ${}^2\Delta_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (figure 9). Si, en revanche, le terme en γK est faible, les deux séries intenses sont ${}^R Q_{21} + {}^R_{11}$ et $Q_{11} + {}^Q_{P21}$ (figure 10).

Dans le cas des transitions ${}^2\Delta_{\frac{5}{2}}(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$, les deux séries intenses sont ${}^P Q_{12}$ et Q_{22} si le terme en γK est important. Dans le cas contraire, les deux séries intenses sont formées par les branches $Q_{22} + {}^Q_{R12}$ et ${}^P_{22} + {}^P_{Q12}$.

Transition ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi(a)$

Dans cette hypothèse, $\Lambda = 0$ et $\Delta\Lambda = 1$. Les niveaux de rotation de l'état supérieur ${}^2\Sigma$ sont simples. En effet, les seules transitions permises doivent être issues d'un niveau de rotation de signe donné et aboutir à un niveau de rotation de signe opposé⁽¹⁵⁾. Pour cette raison, le terme $\frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$ correspondant au dédoublement Λ de l'état inférieur ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ sera affecté du même signe dans les séries correspondant aux

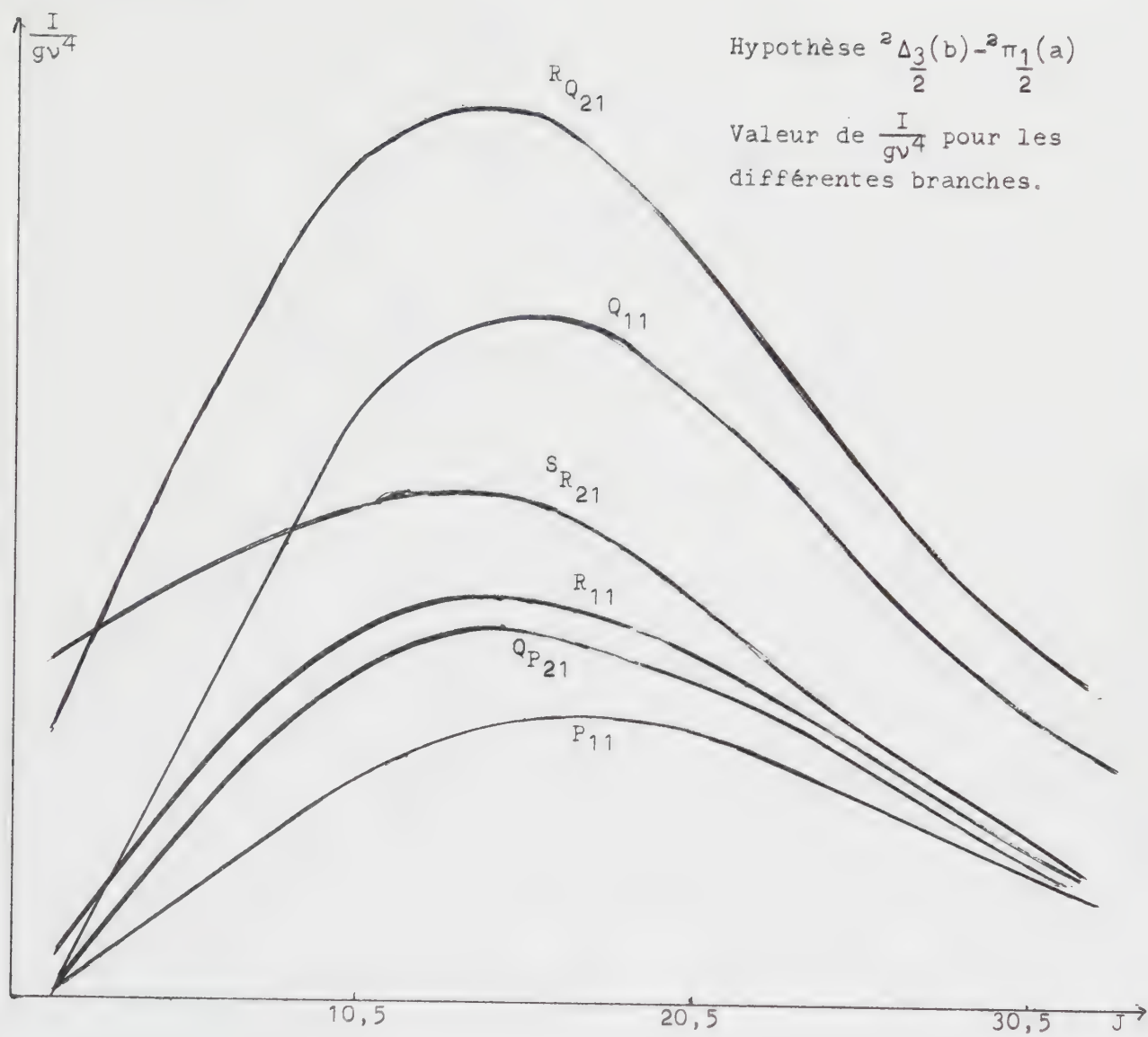


Figure 9

Hypothèse ${}^2\Delta_3(b) - {}^2\Pi_1(a)$
 $\frac{2}{2}$ $\frac{2}{2}$

Cas où le terme en γK est faible

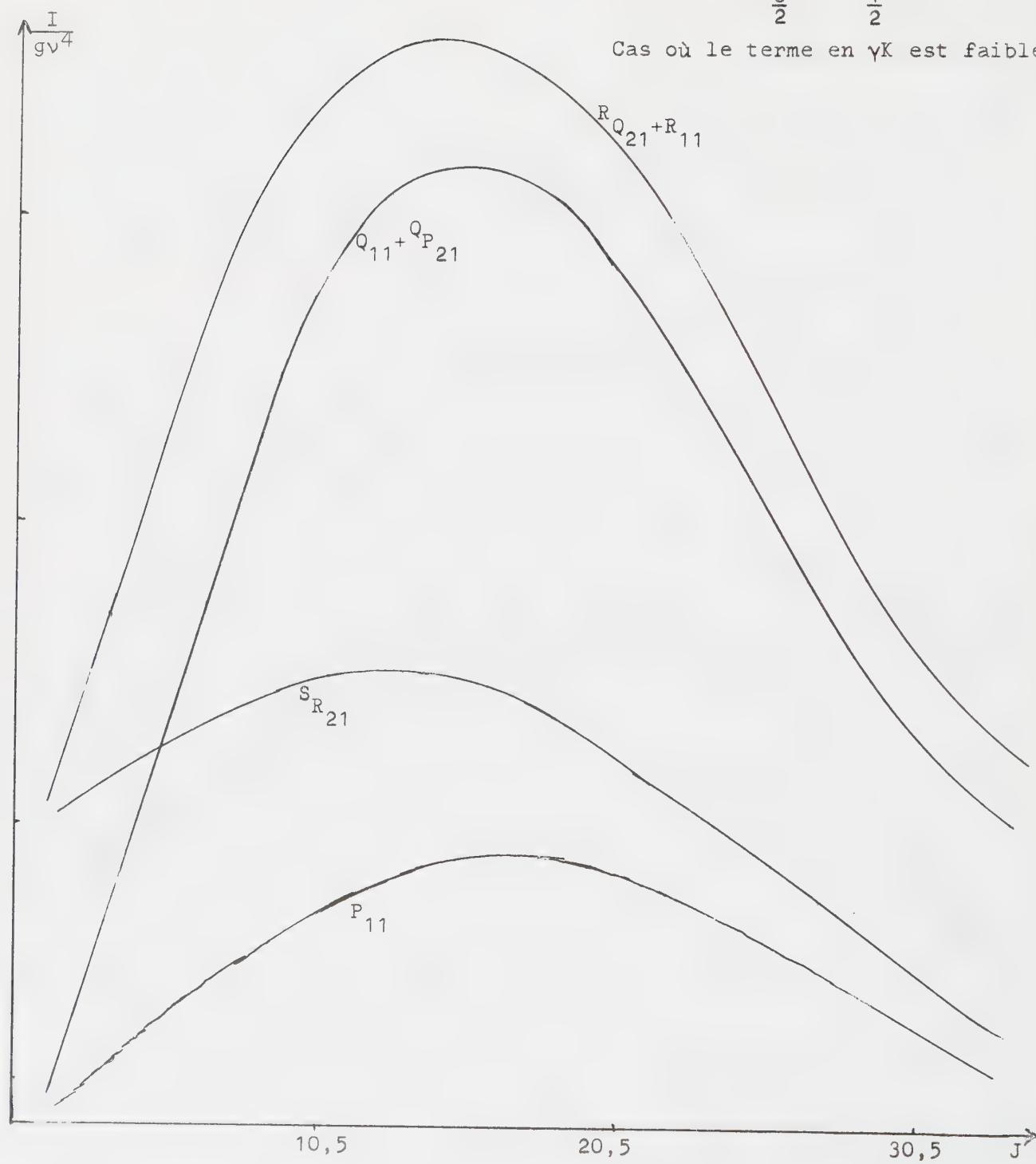


Figure 10

Cas des transitions ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$

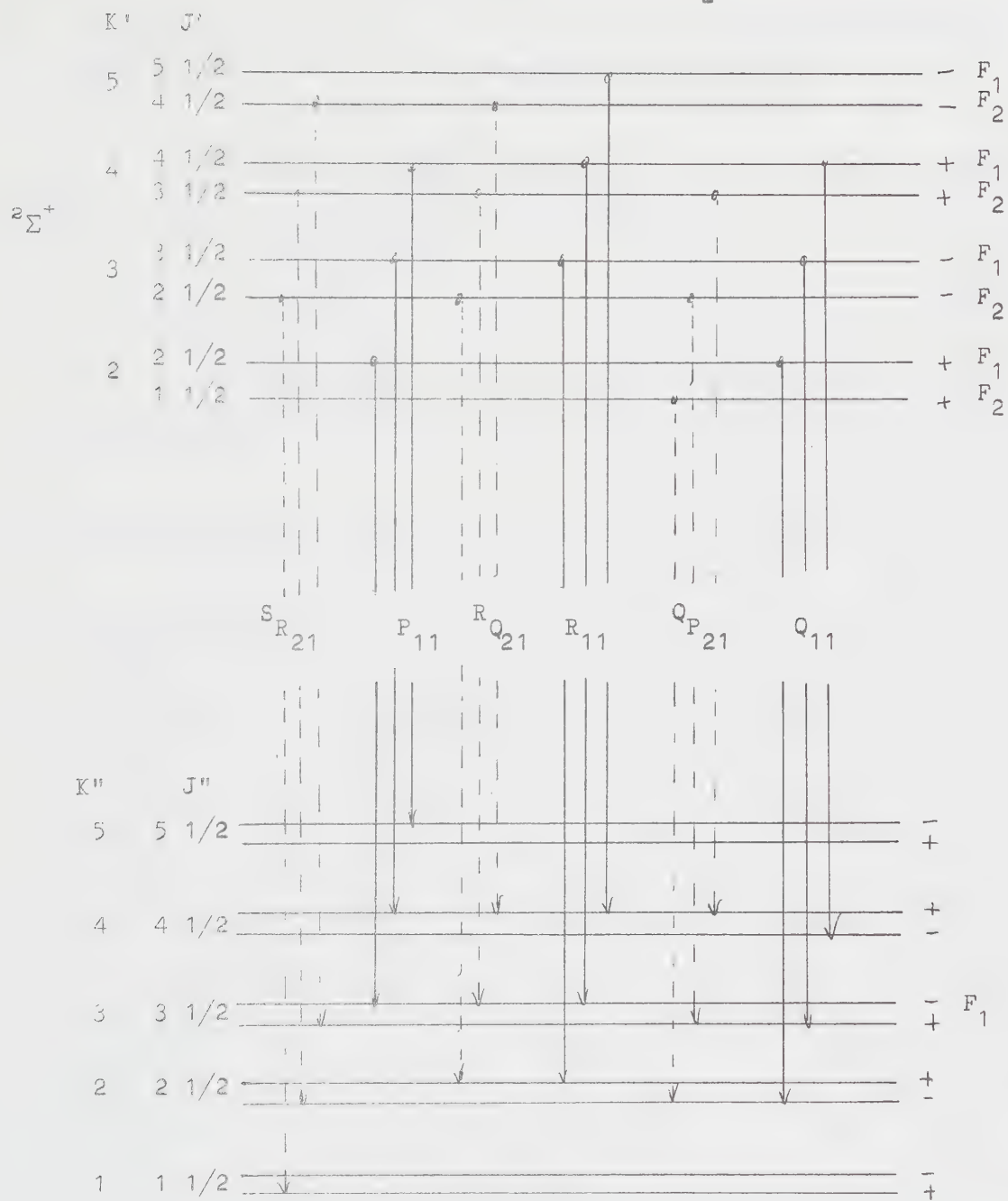


Figure 11

TABLEAU V

Formules donnant les nombres d'onde des composantes de rotation
dans l'hypothèse ${}^2\Sigma^{-2}\pi(a)$

Branche Q_{11}

$$v = v_0 - \frac{B'}{4} - B''J + (B' - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 \rightarrow 2D''J^3 + \frac{1}{2} \gamma(J - \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$$

Branche Q_{P21}

$$v = v_0 - \frac{B'}{4} - B''J + (B' - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 \leftarrow 2D''J^3 - \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$$

Branche P_{11}

$$v = v_0 + \frac{3B'}{4} - (2B' + B'')J + (B' - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 \rightarrow (4D' + 2D'')J^3 + \frac{1}{2} \gamma(J - \frac{3}{2}) \mp \frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$$

Branche R_{11}

$$v = v_0 + \frac{3B'}{4} - (2B' - B'')J + (B' - B'')J^2 + (4D' - 2D'')J^3 + (D' - D'')J^4 + \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{1}{2}) \mp \frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$$

Branche R_{Q21}

$$v = v_0 + \frac{3B'}{4} + (2B' - B'')J + (B' - B'')J^2 + (4D' - 2D'')J^3 + (D' - D'')J^4 - \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{3}{2}) \mp \frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$$

Branche S_{R21}

$$v = v_0 + \frac{15B'}{4} - (10B' - B'')J + (2B' - B'')J^2 + (D' - D'')J^4 + (8D' - 2D'')J^3 - \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{5}{2}) \pm \frac{1}{2} a(J + \frac{1}{2})$$

Branche Q_{22}

$$v = v_0' + \frac{3B'}{4} + (2B' - B'')J + (B' - B'')J^2 - \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{3}{2})$$

Branche R_{22}

$$v = v_0' + \frac{15B'}{4} + (10B' - B'')J + (B' - B'')J^2 - \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{5}{2})$$

Branche P_{22}

$$v = v_0' - \frac{B'}{4} - B''J + (B' - B'')J^2 - \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{1}{2})$$

Branche Q_{12}

$$v = v_0' + \frac{3B'}{4} + (2B' - B'')J + (B' - B'')J^2 + \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{1}{2})$$

Branche P_{12}

$$v = v_0' - \frac{B'}{4} - B''J + (B' - B'')J^2 + \frac{1}{2} \gamma(J + \frac{1}{2})$$

Branche Q_{P12}

$$v = v_0' + \frac{3B'}{4} - (2B' + B'')J + (B' - B'')J^2 + \frac{1}{2} \gamma(J - \frac{3}{2})$$

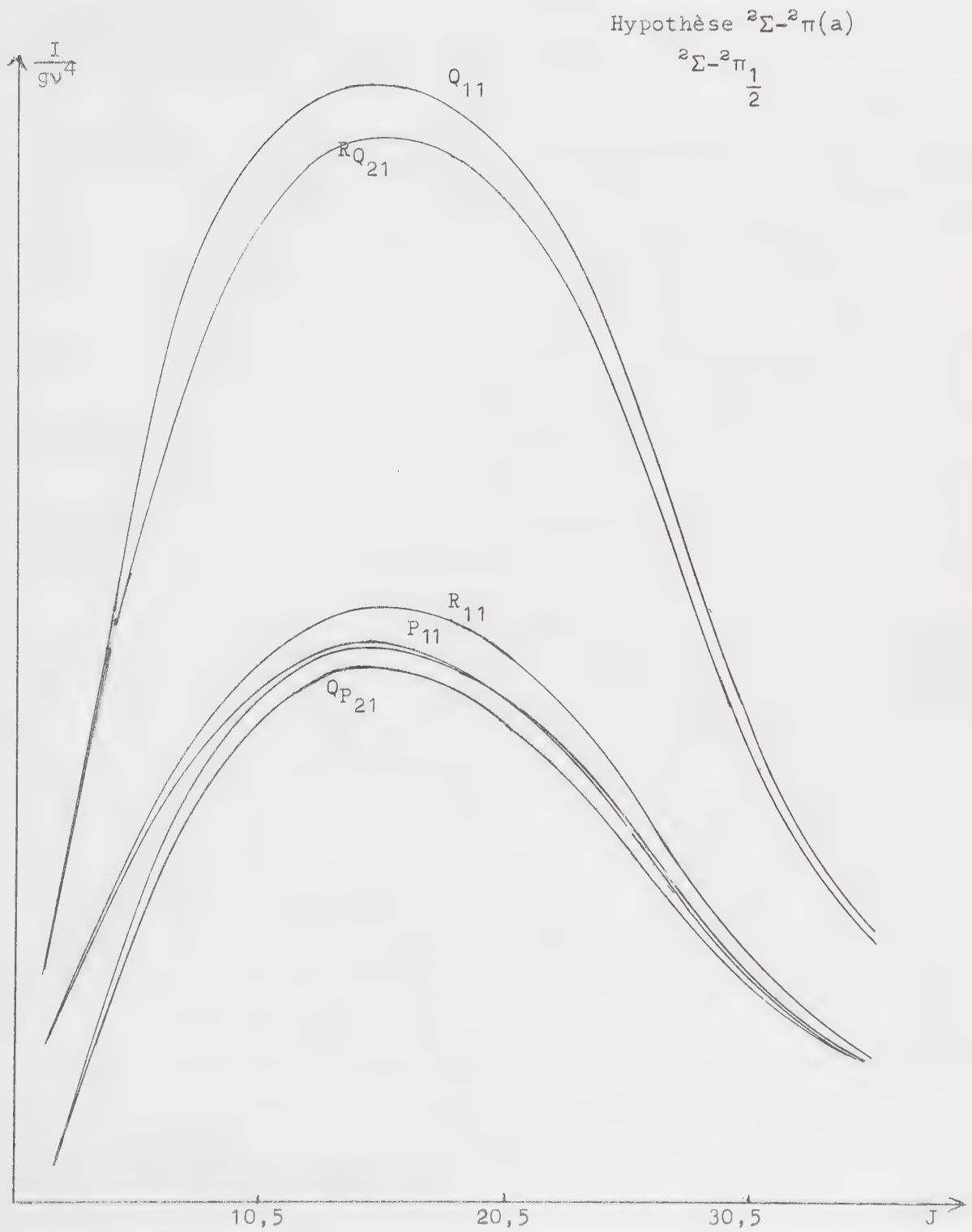


Figure 12

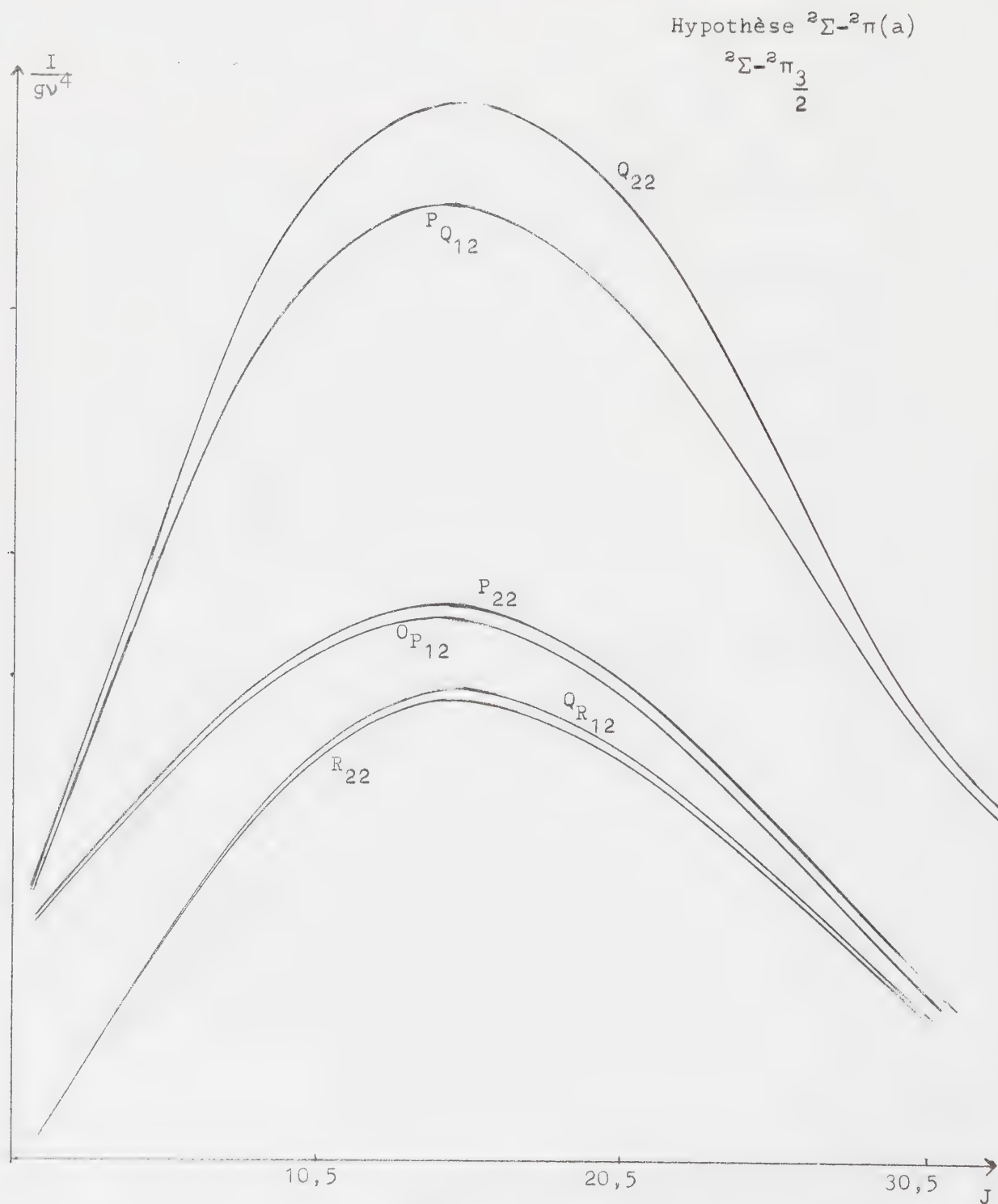


Figure 13

branches Q_{11} , Q_{P21} , S_{R21} et du signe opposé dans les séries R_{11} , R_{Q21} et P_{11} (figure 11). Les formules donnant les nombres d'ondes des composantes de rotation sont reportées dans le tableau V.

L'intensité des différentes branches dans cette hypothèse est donnée par les calculs théoriques de Earls⁽¹⁶⁾. Comme dans le cas d'une transition ${}^2\Delta(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$, les courbes représentant l'allure théorique de l'intensité des raies de rotation à laquelle on peut s'attendre ont été tracées. Elles sont représentées sur les figures 12 et 13.

Les calculs montrent que dans le sous-système ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_1$ on doit s'attendre à observer deux branches intenses Q_{11} et R_{Q21} , et dans le sous-système ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_3$ deux autres branches intenses Q_{22} et P_{Q12} .

Les résultats théoriques concernant l'intensité des branches dans les différentes hypothèses sont résumés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Transitions	Branches classées par intensité décroissante	Branches superposées en négligeant le dédoublement de spin de l'état supérieur	Multiplicité des branches (dédoublement Λ)
${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi(a)$	$Q_{11} \quad R_{Q21} \quad R_{11} \quad Q_{P21} \quad P_{11} \quad S_{R21}$ $Q_{22} \quad P_{Q12} \quad P_{22} \quad O_{P12} \quad Q_{R12} \quad R_{22}$	$\left[\begin{array}{l} Q_{11} + Q_{P21} \\ R_{Q21} + R_{11} \end{array} \right]$ intenses $\left[\begin{array}{l} P_{11} \\ S_{R21} \end{array} \right]$ faibles	$\left[\begin{array}{l} P_{Q12} + P_{22} \\ Q_{22} + Q_{R12} \end{array} \right]$ $\left[\begin{array}{l} O_{P12} \\ R_{22} \end{array} \right]$ simples
${}^2\Pi(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$	P R Q	$\left[\begin{array}{l} P_{11} \\ R_{11} + R_{Q21} \\ Q_{11} + Q_{P21} \\ S_{R21} \end{array} \right]$	doubles
${}^2\Delta(b) \rightarrow {}^2\Pi(a)$	$R_{Q21} \quad Q_{11} \quad S_{R21} \quad R_{11} \quad Q_{P21} \quad P_{11}$ $P_{Q12} \quad Q_{22} \quad Q_{R12} \quad R_{22} \quad O_{P22} \quad P_{22}$	$\left[\begin{array}{l} R_{Q21} + R_{11} \\ Q_{11} + Q_{P21} \\ S_{R21} \\ P_{11} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{l} Q_{22} + Q_{R12} \\ P_{22} + P_{Q12} \\ R_{22} \\ O_{P12} \end{array} \right]$ doubles

C H A P I T R E V

DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

DES ETATS ELECTRONIQUES

On a obtenu une valeur approchée de la différence $B''-B'$ pour chaque sous-bande étudiée en utilisant une méthode graphique. A l'aide de la valeur connue de la constante de rotation $B_0'' = 0,4832 \text{ cm}^{-1}$ du niveau $v''=0$ ⁽⁵⁾ on a déterminé les valeurs des constantes B_v' et B_v'' pour chaque niveau v' et v'' . On a ensuite calculé, pour chaque bande, les nombres d'ondes des raies de rotation des différentes branches. En comparant les valeurs calculées avec les nombres d'ondes expérimentaux, on a pu obtenir une valeur précise des constantes de rotation et discuter de la nature des différentes branches présentes dans les transitions $D \rightarrow {}^2\Pi(a)$.

I - DETERMINATION DE LA VALEUR APPROCHÉE DES CONSTANTES B' ET B''

Cette détermination a été conduite de la manière suivante. A partir des écarts seconds entre les nombres d'ondes des raies de rotation d'une même branche on a obtenu une valeur approximative de $(B''-B')$ qui, pour toutes les sous-bandes étudiées, est comprise entre $0,09$ et $0,11 \text{ cm}^{-1}$. La constante B' est donc voisine de $0,4 \text{ cm}^{-1}$. La méthode graphique utilisée pour obtenir une valeur plus précise de $B''-B'$ est exposée ci-dessous.

Les nombres d'ondes des composantes de rotation dans les différentes hypothèses sont toujours donnés par l'une des quatre relations simples suivantes (tableau V), dans lesquelles on a négligé les termes très faibles :

$$\begin{aligned}v &= v_0' - B''J + (B' - B'')J^2 \\v &= v_0'' - (2B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \\v &= v_0''' + (2B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \\v &= v_0'''' + (4B' - B'')J + (B' - B'')J^2\end{aligned}$$

avec $v_0'' - v_0' = B'$ et $v_0''' - v_0' = 4B'$. Les nombres d'ondes v_0' , v_0'' , v_0''' sont donc très voisins.

On peut écrire :

$$v = v_0 + bJ + cJ^2 \quad V-1$$

avec $c = B' - B'' < 0$

et $b > 0$ si b est égal à $(2B' - B'')$ ou $(4B' - B'')$,

et $b < 0$ si on a $b = -B''$ ou $b = -(2B' + B'')$.

On envisagera tout d'abord les cas correspondant à $b > 0$. La branche présente alors un retour et on peut déterminer le nombre quantique de la raie formant l'arête.

$$\frac{dv}{dJ} = 0 = b + 2J_H c ; \text{ on a donc : } J_H = -\frac{b}{2c} \text{ où } J_H \text{ est positif} \quad V-2$$

Le nombre d'ondes correspondant à la raie formant l'arête s'écrit à partir de la relation V-1 :

$$v_H = v_0 - \frac{b^2}{2c} + \frac{b^2}{4c}, \text{ soit : } v_0 = v_H + \frac{b^2}{4c} \quad V-3$$

Le nombre d'ondes v d'une raie de rotation s'écrit compte tenu de V-3 et V-1 :

$$v = v_H + \frac{b^2}{4c} + bJ + cJ^2$$

A l'aide des expressions précédentes, on établit la relation suivante⁽¹⁷⁾ :

$$\sqrt{|v_H - v|} = \sqrt{|B' - B''|} x \quad V-4$$

où x est un nombre entier égal à $J_H - J$.

On peut alors envisager les deux cas suivants :

a) $b = 2B' - B'' > 0$. Ce cas correspond à des branches R_{11} ou ${}^R Q_{21}$ ou Q_{22} ou ${}^Q R_{12}$ pour lesquelles le terme $2B' - B''$ est positif et proche de

b) $b = 4B' - B'' > 0$. Les branches correspondent alors aux transitions $S_{R_{21}}$ et R_{22} .

Si b est négatif, les branches ne présentent pas de retour ; un calcul identique à celui effectué précédemment conduit à la relation V-4. mais dans ce cas, le retour théorique ν_H ne peut être observé. Deux possibilités sont donc à envisager :

Si la tête de bande mesurée sur le cliché est formée par les premières raies de rotation de l'une des branches ne présentant pas de retour, le nombre d'ondes de cette arête est peu différent de celui de l'origine ν_0 . L'écart entre le nombre d'ondes ν_H figurant dans la relation V-4 et ν_0 est donné par la relation V-3. Si b est égal à $-B''$, les branches sont alors des branches Q_{11} , $Q_{P_{21}}$, P_{22} ou Q_{12} ; d'après les calculs effectués à partir des valeurs approchées des constantes, $\nu_H - \nu_0$ peu différent de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ est faible devant la différence entre le nombre d'ondes de la tête de bande mesuré et celui d'une quelconque des raies de rotation mesurables. Si b est égal à $-(2B' - B'')$, on a des branches P_{11} ou P_{12} . L'écart $\nu_H - \nu_0$ est proche de $4,2 \text{ cm}^{-1}$. Il est cette fois important et pour obtenir une bonne précision, il faudra utiliser les raies de rotation éloignées de l'arête.

Lorsque plusieurs séries sont présentes dans une même bande, on peut avoir des branches Q_{11} , $Q_{P_{21}}$ ou P_{22} , Q_{12} , P_{11} ou P_{12} , l'arête mesurée étant formée par le retour d'une autre branche. Le nombre d'ondes de la tête de bande que l'on a mesuré peut être notablement différent de la valeur de ν_H pour la branche considérée. On peut évaluer l'ordre de grandeur de l'écart entre les nombres d'ondes ν_H mesuré et ν_H théorique. Avec les valeurs des constantes utilisées ci-dessus, on obtient une différence pratiquement nulle dans le cas où b est égal à $-B''$. Si b est égal à $-(2B' + B'')$, l'écart est voisin de 4 cm^{-1} et il sera nécessaire d'utiliser des raies de rotation très éloignées de la tête de bande.

On a donc calculé les différences $\nu_H - \nu$ pour les raies de rotation d'une même branche et l'on a porté en ordonnées les valeurs de $\sqrt{|\nu_H - \nu|}$ et en abscisses des nombres entiers successifs. La pente des droites obtenues est égale à $\sqrt{B'' - B'}$.

Pour des valeurs très élevées du nombre quantique J, il faudrait tenir compte des termes $\gamma K'$ et DJ^4 qui peuvent jouer un rôle important.

Les courbes correspondant à plusieurs sous-bandes, dont la structure de rotation est développée, sont reportées sur les figures 15 à 21. Les résultats des déterminations graphiques sont rassemblés dans le tableau VII. Les bandes (1,3) (4,2) (0,2) du sous-système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ ayant une intensité très faible, un petit nombre de raies de rotation seulement a pu être mesuré.

TABLEAU VII

Sous-système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}}$

ν', ν''	$\nu_H (\text{cm}^{-1})$	$B'' - B'$		ν', ν''	$\nu_H (\text{cm}^{-1})$	$B'' - B'$
0, 0	<u>38.625,2</u>	0,093		0, 2	<u>36.723,8</u>	0,088
1, 0	<u>39.232,2</u>	0,097		1, 1	<u>38.274,4</u>	0,094
2, 0	<u>39.529,9</u>	0,101		1, 3	<u>36.389,6</u>	0,089
4, 2	<u>39.107,3</u>	0,104		2, 3	<u>36.987,8</u>	0,092
0, 1	<u>37.667,1</u>	0,091				

Sous-système $D \rightarrow X^2\Pi_{\frac{3}{2}}$

0, 1	<u>36.642,3</u>	0,091		1, 1	<u>37.249,4</u>	0,094
------	-----------------	-------	--	------	-----------------	-------

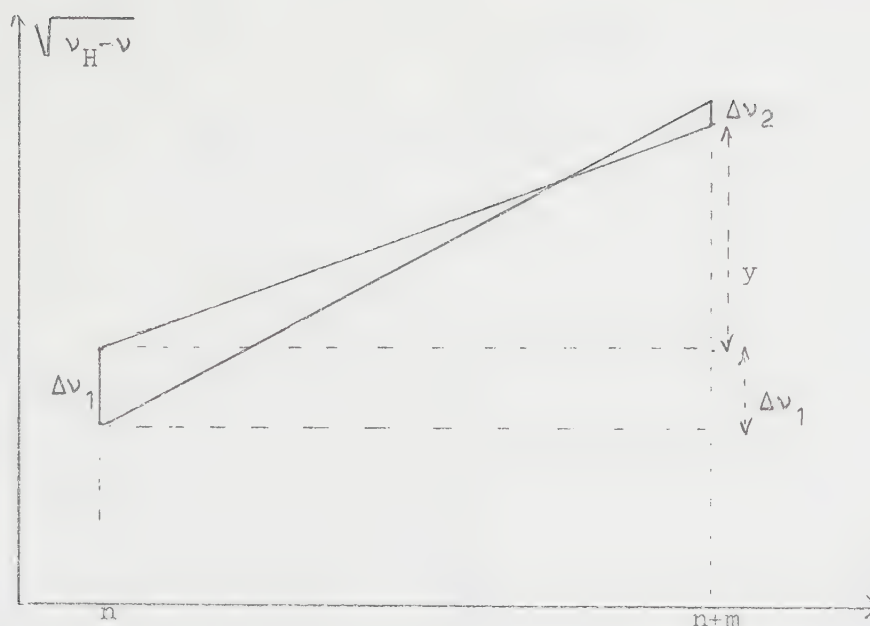


Figure 14

Précision sur la détermination de B'-B''

L'incertitude absolue sur la mesure des nombres d'ondes est de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. On peut admettre que l'on commet une erreur de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ sur l'origine ν_H excepté dans le cas de branches P_{11} et $^0P_{12}$ où celle-ci peut atteindre 4 cm^{-1} .

L'erreur commise sur $\sqrt{\nu_H - \nu}$ sera $\frac{d(\nu_H - \nu)}{2\sqrt{\nu_H - \nu}}$, soit $\frac{\Delta\nu_H + \Delta\nu}{2\sqrt{\nu_H - \nu}}$.

Si on désigne par $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ les erreurs commises sur la valeur de $\sqrt{\nu_H - \nu}$ pour des valeurs de J égales à n et n+m, l'incertitude sur la pente de la droite est mesurée par la différence des pentes extrêmes $\text{tg}\alpha$ et $\text{tg}\alpha'$ des deux droites tracées à partir des incertitudes $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$. Figure 14.

On peut écrire : $\text{tg}\alpha = \frac{y + \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2}{m}$ et $\text{tg}\alpha' = \frac{y}{m}$

$$\text{tg}\alpha - \text{tg}\alpha' = \frac{1}{m}(\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2)$$

erreur sur la valeur de $B''-B'$ est donnée par :

$$\Delta(\sqrt{B''-B'}) = \frac{\Delta(B''-B')}{2\sqrt{B''-B'}} = \text{tg} \alpha \approx \alpha$$

$$\Delta(B''-B') = 2\sqrt{B''-B'} \times \frac{1}{2}(\Delta v_1 + \Delta v_2)$$

$$\Delta v_1 = \frac{H' - H''}{2} \quad \Delta v_2 = \frac{H' - H''}{2}$$

A titre d'exemple dans le cas de la sous-bande P_{11} ou P_{12} :

les nombres d'ondes des première et deuxième raies de la sous-bande sont $38.618,5 \text{ cm}^{-1}$ et $38.527,8 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de v_H obtenue pour la première raie $\sqrt{v_H - v_1} = 2,550$ et pour la deuxième $\sqrt{v_H - v_2} = 9,859$ et $\Delta v_2 = 0,035$. Il existe donc une relation linéaire entre ces deux raies extrêmes, donc m est égal à 1. La pente de la droite $B''-B'$ déduite de la courbe est 0,093 et la pente α est égale à 0,093. On a donc : $\Delta(B''-B') \approx 2\sqrt{B''-B'} \times \alpha$

L'incertitude absolue $\Delta(B''-B')$ est égale à 0,004 et l'incertitude relative est de l'ordre de 4 %.

Dans l'hypothèse de branches P_{11} ou P_{12} , on peut observer une incertitude du même ordre de grandeur à l'aide de raies de rotation éloignées de l'arête. La valeur du terme $\sqrt{v_H - v}$ est alors beaucoup plus grande pour que l'incertitude de Δv_1 soit faible.

II - DETERMINATION PRECISE DES CONSTANTES DE ROTATION DE P_{11}

A l'aide de la valeur connue de B''_0 et des constantes de rotation A et B déduites des nombres d'ondes des raies de rotation des bandes de rotation de chaque bande. La détermination précise des constantes de rotation B' et B'' a été obtenue en cherchant à réduire au minimum la différence entre les valeurs calculées et mesurées.

Dans ce calcul, les termes D' et D'' ont été considérés comme nuls.

$\sqrt{\nu_H - \nu}$

Système D $\rightarrow X^2 \pi_1$

Bande $\nu' = 0$ $\nu'' = 0$ $\nu_H = 38.624,9 \text{ cm}^{-1}$

Détermination graphique de la valeur de B''-B' B''-B' = 0,093

Une seule série de raies est observée

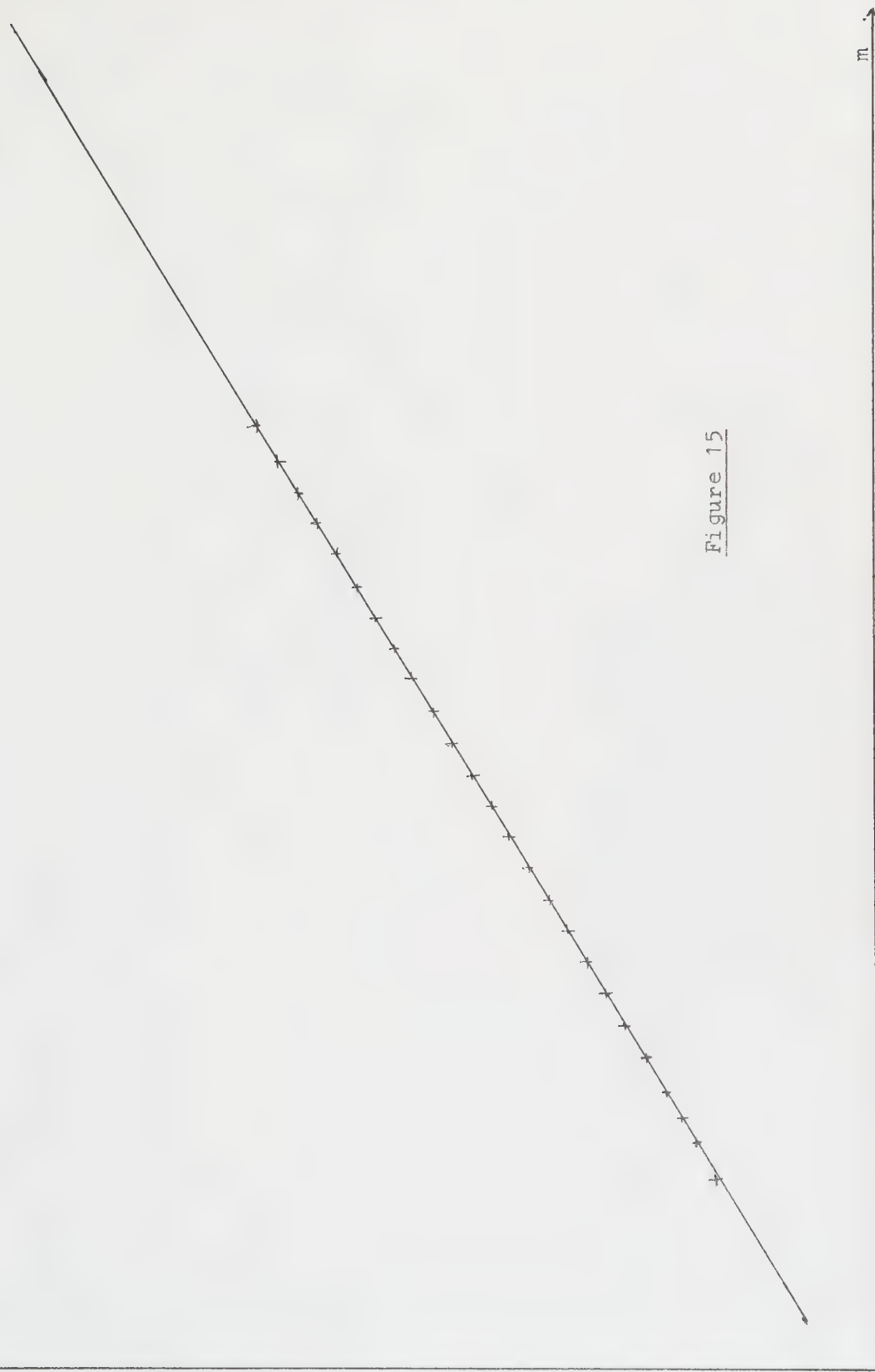


Figure 15

$\Delta v \nu_H - \nu$

Système $D \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$

Bande $v' = 1$ $v'' = 0$ $\nu_H = 39.232,2 \text{ cm}^{-1}$

Détermination graphique de la valeur de $B''-B'$ $B''-B' = 0,0965$

4 séries de raies sont observées. Elles sont superposées pour les valeurs faibles du nombre quantique de rotation.



Figure 16

$\sqrt{\nu_H - \nu}$

Système $D \rightarrow X^2 \pi_1$
2

Bande $\nu' = 2$ $\nu'' = 0$ $\nu_H = 39.829,9 \text{ cm}^{-1}$

Détermination graphique de la valeur de $B''-B'$ $B''-B' \approx 0,100$

2 séries de raies sont observées.



Figure 12

m

$\sqrt{v_H - v}$

Système D $\rightarrow X^2 \pi_1 \frac{1}{2}$

Baud. $v' = 2$ $v = 3$ $v_H = 36.98 \cdot 8 \text{ cm}^{-1}$

Le point graphique a valeur $10^{-3} B' \quad B'-B = 0.02$



Figure 18

m

$$\sqrt{\nu_H - \nu}$$

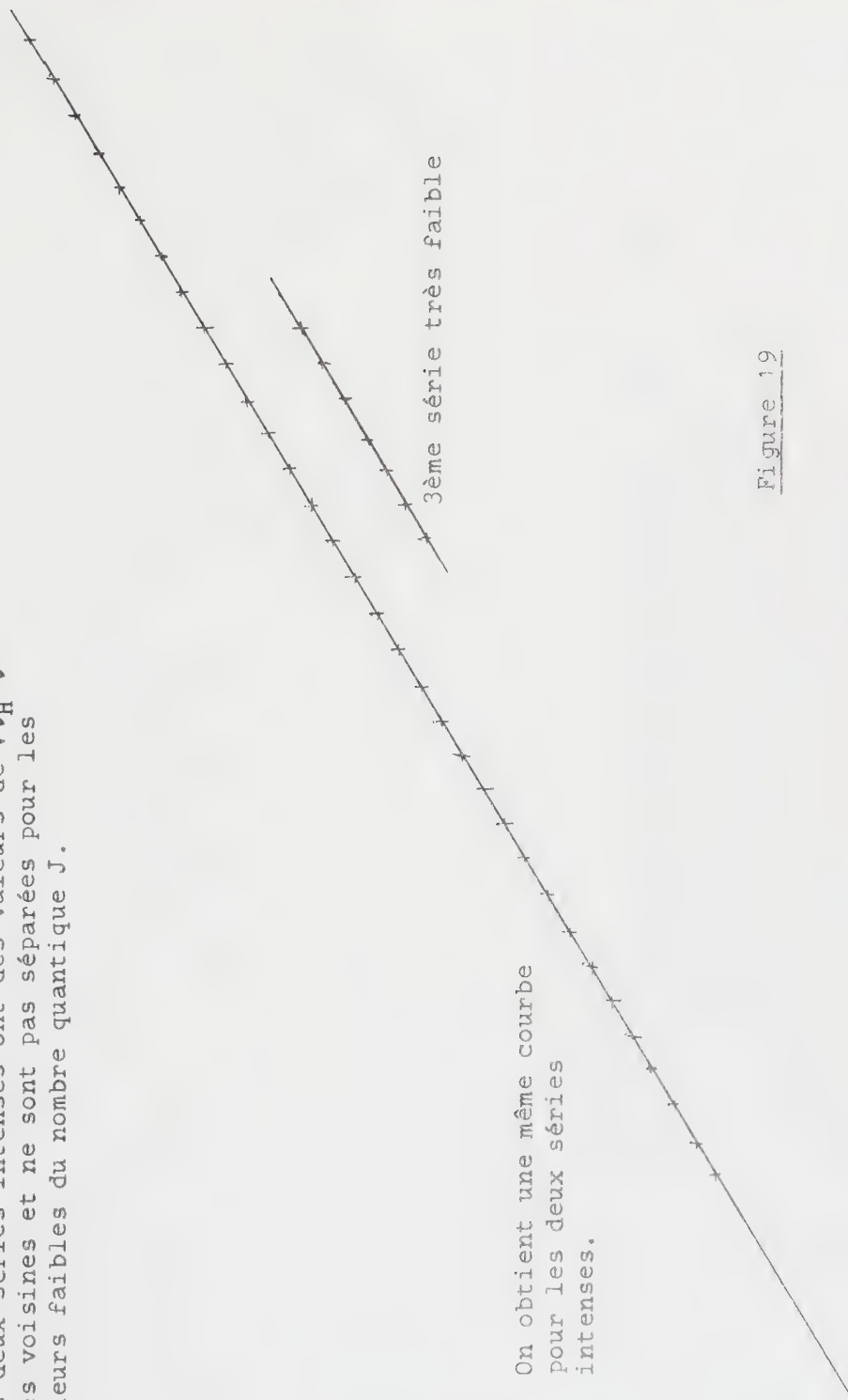
Système D $\rightarrow X^2\Pi_1$

$$\text{Bande } \nu' = 0 \quad \nu'' = 1 \quad \nu_H = 37.667,1 \text{ cm}^{-1}$$

Détermination graphique de la valeur de $B'' - B'$ $B'' - B' = 0,091$

3 séries sont observées.

Les deux séries intenses ont des valeurs de $\sqrt{\nu_H - \nu}$ très voisines et ne sont pas séparées pour les valeurs faibles du nombre quantique J.



On obtient une même courbe pour les deux séries intenses.

Figure 19

m

$$\sqrt{\nu_H - \nu}$$

Système D $\rightarrow X^2 \pi_3$

$$\text{Bande } \nu' = 0 \quad \nu'' = 1 \quad \nu_H = 36.642,3 \text{ cm}^{-1}$$

Détermination graphique de la valeur de $B'' - B'$ $B'' - B' = 0,090$

Une seule série est observée.

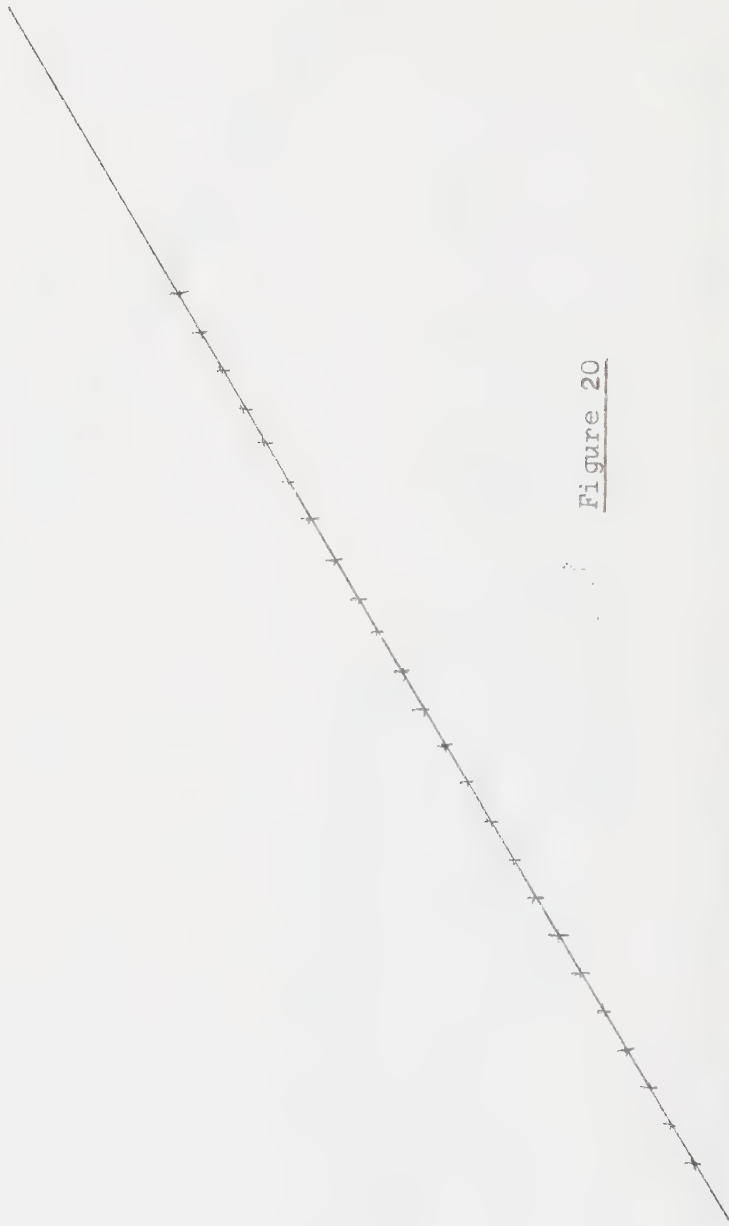


Figure 20

$\sqrt{\nu_H - \nu}$

Système D $\rightarrow X^2 \pi_{1/2}$

Bande $\nu' = 1$ $\nu'' = 1$ $\nu_H = 38.274,4 \text{ cm}^{-1}$

Détermination graphique de la valeur de $B''-B'$ $B''-B' = 0,094$

Une seule série est observée.



Figure 21

Pour l'état fondamental, la valeur calculée de D'' est $0,50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Elle est en accord avec celle donnée par Klynning⁽⁵⁾. Pour le niveau supérieur, on trouve $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Les corrections dues aux termes $(D'-D'')J^4$, $(4D'-2D'')J^3$ sont faibles. Elles sont de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour des valeurs de J voisines de 30,5.

III - INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DE ROTATION DES BANDES DU SYSTEME D $\rightarrow$ X

Les bandes du sous-système $D \rightarrow X^2\pi_{1/2}$ sont formées de deux arêtes d'intensités très différentes. Les raies de rotation peuvent se classer en trois séries; deux à peu près également intenses ont des courses parallèles, la troisième, beaucoup plus faible, n'apparaît que dans certaines transitions.

L'arête intense observée ne peut être attribuée qu'au retour des branches $R_{11} + {}^R Q_{21}$. En effet, si l'on admet que cette arête est formée par les branches P_{11} ou $Q_{11} + {}^Q P_{21}$, les écarts deviennent très vite importants entre les valeurs des nombres d'ondes calculées et expérimentales (tableau VIII). D'autre part, on ne peut plus faire coïncider l'arête faible observée en avant de l'arête intense avec le retour de la branche ${}^S R_{21}$ et on ne peut en donner une autre attribution. L'écart entre les nombres d'ondes de l'origine ν_0 et de l'arête intense ν_H varie entre 0,6 et $0,8 \text{ cm}^{-1}$ suivant les transitions.

Si l'on tient compte des résultats établis dans le chapitre précédent (tableau VI) et de l'hypothèse ci-dessus sur la nature de la branche formant l'arête intense, on peut discuter les attributions possibles à différentes transitions des séries de raies observées. Les différentes hypothèses ont été groupées dans le tableau ci-dessous.

Hypothèses sur la série intense dans les bandes (0,0) (1,1) (2,3) ne présentant qu'une série intense.		Hypothèses sur l'explication de la présence de deux séries intenses dans certaines bandes (0,1) (1,0) (2,0).
a)	branche P_{11}	
b)	branche Q_{11}	<u>dédoublement Λ des niveaux de rotation de l'état inférieur</u>
	ou $R_{Q_{21}}$	
	ou R_{11}	
	ou $Q_{P_{21}}$	
c)	branches $R_{11} + Q_{11}$ superposées (décalées de quatre unités)	branches R_{11} et Q_{11} non superposées
	ou branches $R_{Q_{21}} + Q_{P_{21}}$ superposées (décalées de quatre unités)	ou branches $R_{Q_{21}}$ et $Q_{P_{21}}$ non superposées
d)	branches $R_{11} + R_{Q_{21}}$ superposées	branches R_{11} et $R_{Q_{21}}$ non superposées
	ou branches $Q_{11} + Q_{P_{21}}$ superposées	(<u>dédoublement de spin de l'état supérieur</u>) ou branches Q_{11} et $Q_{P_{21}}$ non superposées
e)	branches $Q_{11} + R_{Q_{21}}$ superposées	branches Q_{11} et $R_{Q_{21}}$ non superposées
	branches $R_{11} + Q_{P_{21}}$ superposées	<u>dédoublement de spin de l'état supérieur et dédoublement Λ de l'état inférieur</u> branches R_{11} et $Q_{P_{21}}$ non superposées

Discussion :

Hypothèse a : La classification des raies de rotation de la série intense en branche P_{11} nécessite d'adopter pour le nombre d'ondes de l'origine ν_0 une valeur inférieure de 4 cm^{-1} à celle de l'arête ν_H mesurée, ce qui paraît improbable. A titre d'exemple, la classification en branche P_{11}

TABLEAU VIII.

Transition $v' = 0 \quad v'' = 0$

$$v_H = 38.625,2 \text{ cm}^{-1} \quad v_0 = 38.625,6 \text{ cm}^{-1}$$

Ces deux hypothèses sont à éliminer

Hypothèse d'une arête
intense $P_{11} : v_0 = 38.627,5 \text{ cm}^{-1}$

$J - \frac{1}{2}$	v calculés cm^{-1}	v mesurés cm^{-1}	Δv
0		interdite	
1	38.625,2	38.625,2	0,0
2	623,5	622,8	- 0,7
3	621,7	621,8	+ 0,1
4	619,8	620,4	+ 0,6
5	617,5	619,1	+ 1,6
6	614,1	617,3	+ 3,2
7	612,5	615,5	+ 3,0
8	609,8	613,4	+ 3,6
9	606,8	611,5	+ 4,7
10	603,7	608,9	+ 5,2
11	600,3	606,4	+ 6,1
12	596,7	603,9	+ 7,2
13	593,0	600,9	+ 7,9
14	589,1	597,7	+ 8,6
15	585,0	594,3	+ 9,3
16	580,7	590,9	+10,2
17	576,2	587,2	+11,0
18	571,6	583,2	+11,6
19	566,8	579,3	+12,5
20	561,7	574,8	+13,1
21	556,4	576,5	+14,1
22	551,0	566,5	+15,5
23	545,4	561,0	+15,6
24			

Hypothèse d'une arête
intense $Q_{11} + Q_{P21}$

$J - \frac{1}{2}$	v calculés cm^{-1}	v mesurés cm^{-1}	Δv
0	38.625,2	36.625,2	0,0
1	624,6		
2	623,7		
3	622,6	622,8	+ 0,2
4	621,4	621,8	+ 0,4
5	620,0	620,4	+ 0,4
6	618,4	619,1	+ 0,7
7	616,5	617,3	+ 0,8
8	615,4	615,5	+ 1,1
9	612,4	613,4	+ 1,0
10	609,9	611,5	+ 1,6
11	607,4	608,9	+ 1,5
12	604,7	606,4	+ 1,7
13	601,7	603,9	+ 2,2
14	598,6	600,9	+ 2,3
15	595,3	597,7	+ 2,4
16	591,8	594,3	+ 2,5
17	588,0	590,9	+ 2,9
18	584,1	587,2	+ 3,1
19	580,1	583,2	+ 3,1
20	575,8	579,3	+ 3,5
21	571,3	574,8	+ 3,5
22	566,7	570,5	+ 3,8
23	561,9	566,5	+ 4,6
24	556,8	561,0	+ 4,2

de la série intense et unique observée dans la sous-bande (0,0) est reportée dans le tableau IX. La valeur choisie pour v_0 est $38.621,2 \text{ cm}^{-1}$ et l'arête mesurée a pour nombre d'ondes $38.625,4 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, les

TABLEAU IX

Transition (0,0). Essai de classification en série P_{11}
 $\nu_0 = 38.621,2 \text{ cm}^{-1}$ $B'' = 0,4832$ $B' = 0,3889$ $\nu_H = 38.625,4 \text{ cm}^{-1}$

Hypothèse à rejeter : $\nu_H - \nu_0 = 4,2 \text{ cm}^{-1}$

J	ν calculés cm^{-1}	ν mesurés cm^{-1}	$\Delta\nu$
1,5	38.619,1	38.619,0	- 0,1
2,5	617,4	617,3	- 0,1
3,5	615,6	615,5	- 0,1
4,5	613,7	613,4	- 0,3
5,5	611,4	611,5	+ 0,1
6,5	609,0	608,9	- 0,1
7,5	606,4	606,4	+ 0,0
8,5	603,7	603,9	+ 0,2
9,5	600,7	600,9	+ 0,2
10,5	597,6	597,9	+ 0,3
11,5	594,2	594,3	+ 0,1
12,5	590,2	590,9	+ 0,2
13,5	587,0	587,3	+ 0,3
14,5	583,1	583,2	+ 0,1
15,5	579,0	579,3	+ 0,3
16,5	574,7	574,8	+ 0,1
17,5	570,2	570,5	+ 0,3
18,5	565,6	565,6	$\pm 0,0$
19,5	560,8	561,0	+ 0,2
20,5	555,7	556,1	+ 0,4
21,5	550,5	550,9	+ 0,4
22,5	545,0	545,5	+ 0,5

nombre d'ondes calculés de la série P_{11} à partir de la valeur correcte de ν_0 précédemment déterminée pour chaque sous-bande coïncident avec les raies de rotation de la série très faible observée dans certaines transitions, en particulier dans les sous-bandes (0,0) (0,1) et (1,0) comme on peut le voir dans les tableaux XVI, XIX et XXIV.

Hypothèse b : On peut chercher à classer les composantes de la série intense en branches Q_{11} , ${}^RQ_{21}$, R_{11} ou ${}^QP_{21}$. Si dans un premier temps, on ne tient pas compte des termes faibles $\frac{1}{2}\gamma K'$ et $\frac{1}{2}a(J+\frac{1}{2})$, le calcul des séries $R_{11} + {}^RQ_{21}$ et $Q_{11} + {}^QP_{21}$ montre qu'avec les valeurs des constantes de rotation déduites précédemment, on obtient des séries de nombres d'ondes qui sont très voisins pour des nombres quantiques J différant de quatre unités. Les valeurs calculées et expérimentales correspondant aux sous-bandes (0,0) et (0,1) sont reportées dans les tableaux X et XI. Les calculs montrent qu'il n'est pas possible de faire coïncider rigoureusement les séries $R_{11} + {}^RQ_{21}$ et $Q_{11} + {}^QP_{21}$.

On peut admettre que la série intense est une branche Q_{11} ou ${}^RQ_{21}$ ou R_{11} ou ${}^QP_{21}$ dont on observerait le dédoublement Λ . L'écart mesuré entre les deux composantes est très souvent de l'ordre de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour des valeurs du nombre quantique J voisines de 30,5. Or, le dédoublement Λ de l'état ${}^2\Pi(a)$ déterminé par Klynning⁽⁵⁾ donne un écart calculé de cet ordre de grandeur. On peut donc supposer que le niveau supérieur est un état avec $\Lambda \neq 0$, dont le dédoublement Λ serait très faible, ce qui est le cas pour un état ${}^2\Delta$. Or, le calcul de l'intensité des branches effectué dans le chapitre précédent (tableau VI) montre que pour une transition ${}^2\Delta(b) - {}^2\Pi(a)$ on doit s'attendre à observer deux branches Q_{11} et ${}^RQ_{21}$. On devrait donc observer, ce qui n'est jamais le cas, quatre séries de raies ou au moins trois, si des composantes dues au dédoublement Λ se superposaient. D'autre part, dans la transition (0,1) il faudrait admettre que l'une des deux composantes du dédoublement Λ serait toujours nettement plus faible que l'autre. Enfin, dans la sous-bande (2,0), à laquelle correspond une valeur plus élevée du terme $B'' - B'$, les deux séries sont trop décalées pour que l'on puisse admettre cette hypothèse.

Hypothèse c : Les deux séries les plus intenses sont des branches R_{11} et Q_{11} ou ${}^RQ_{21}$ et ${}^QP_{21}$. Le terme $\frac{1}{2}\gamma K'$ étant positif pour R_{11} et Q_{11} et négatif pour ${}^RQ_{21}$ et ${}^QP_{21}$, on introduit ainsi des termes de même signe et on ne peut jamais faire coïncider les nombres d'ondes calculés

Tableau X

Transition (0,0)

Nombres d'ondes calculés pour les branches R_{11} $R_{Q_{21}}$ et Q_{11} $Q_{P_{21}}$ en ne tenant

pas compte des termes $\frac{1}{2} a(j+\frac{1}{2})$ et $\frac{1}{2} \chi k$

$B'' = 0,4832$
 $B' = 0,3885$
 $v_0 = 38624,6$

J	v calculé R_{11} $R_{Q_{21}}$	J	v calculé Q_{11} $Q_{P_{21}}$	v expérimental	
1,5	38 625,1			38 625,2	
2,5	625,1			625,2	
3,5	624,8				
4,5	624,3	0,5	38 624,3		
5,5	623,7	1,5	623,6		
6,5	622,8	2,5	622,7	622,8	
7,5	621,8	3,5	621,6	621,8	
8,5	620,6	4,5	620,4	620,4	
9,5	619,2	5,5	619,0	619,1	
10,5	617,5	6,5	617,4	617,3	
11,5	615,8	7,5	615,5	615,5	
12,5	613,8	8,5	613,5	613,4	
13,5	611,6	9,5	611,4	611,5	
14,5	609,3	10,5	609,0	608,9	
15,5	606,7	11,5	606,4	606,4	
16,5	604,0	12,5	603,7	603,9	
17,5	601,1	13,5	600,7	600,9	
18,5	597,9	14,5	597,6	597,7	
19,5	594,6	15,5	594,3	594,3	
20,5	591,1	16,5	590,7	590,9	
21,5	587,4	17,5	587,0	587,2	
22,5	583,6	18,5	583,1	583,2	
23,5	579,5	19,5	579,1	579,3	
24,5	575,3	20,5	574,8	574,8	
25,5	570,8	21,5	570,3	570,5	
26,5	566,2	22,5	565,7	565,6	
27,5	561,4	23,5	560,8	561,0	dédoublément mesuré
28,5	556,4	24,5	555,8	556,1	
29,5	551,1	25,5	550,6	550,9	550,4
30,5	545,7	26,5	545,2	545,5	
31,5	540,1	27,5	539,6	539,6	
32,5	534,4	28,5	533,8	534,2	533,8
33,5	528,4	29,5	527,4	528,1	527,8
34,5	522,2	30,5	521,6	522,2	521,8
35,5	515,9	31,5	515,2	515,7	515,2
36,5	509,4	32,5	508,7	509,2	508,9
37,5	502,7	33,5	501,9	502,5	502,0
38,5	495,6	34,5	495,0	495,9	494,9
39,5	488,5	35,5	487,9	488,8	487,8
40,5	481,3	36,5	480,6	481,4	480,7
41,5	473,9	37,5	473,2		
42,5	466,6	38,5	465,5		

Tableau XI Transition (0,1) Calcul des séries en négligeant les termes faibles $\frac{1}{2} \gamma^k$ et $\frac{1}{2} a(J+\frac{1}{2})$

$R_{Q_{21}} + R_{11}$		$Q_{11} + Q_{P_{21}}$		Résultats expérimentaux	
$J-\frac{1}{2}$	ν calculé (cm ⁻¹)	$J-\frac{1}{2}$	ν calculé (cm ⁻¹)		
0	37 667,6			37 667,6	$\nu_J = 37667,2 \text{ cm}^{-1}$ $B'' = 0,4801$ $B' = 0,3885$
1	667,7			667,6	
2	667,7			667,6	
3	667,6			667,6	
4	667,0	0	37 666,9	666,9	
5	666,4	1	666,2	666,2	
6	665,6	2	665,3	665,3	
7	664,6	3	664,3	664,3	
8	663,4	4	663,1	663,2	
9	662,0	5	661,7	661,7	
10	660,6	6	660,1	660,1	
11	658,8	7	658,4	658,4	
12	656,9	8	656,4	656,4	
13	654,8	9	654,3	654,4	
14	652,5	10	652,0	652,0	
15	650,1	11	649,5	649,6	
16	647,5	12	646,8	647,1	
17	644,7	13	643,9	644,0	
18	641,7	14	640,9	641,2	
19	638,4	15	637,7	637,7	
20	635,1	16	634,2	634,6	
21	631,5	17	630,7	630,9	
22	627,8	18	626,9	627,1	
23	623,9	19	622,9	Faible 623,1	Intense
24	619,9	20	618,8	619,3	618,9
25	615,5	21	614,4	615,2	614,8
26	611,0	22	609,9	610,7	610,1
27	606,4	23	605,2	606,0	605,4
28	601,6	24	600,4	601,2	600,6
29	596,5	25	595,3	596,4	595,7
30	591,2	26	590,0	591,0	590,4
31	585,9	27	584,6	585,3	585,3
32	580,3	28	579,0	580,3	579,7
33	574,5	29	573,1	574,9	573,8
34	568,6	30	567,2	568,4	568,0
35	562,5	31	561,0	561,2	561,6
36	556,2	32	554,7	555,6	557,0 P
37	549,7	33	548,1	549,2	549,2
38	543,0	34	541,4	542,6	545,7 P
39	536,1	35	534,5	535,4	534,8
40	529,1	36	527,4	528,3	527,8
41	521,9	37	520,2	521,4	520,5
42	514,4	38	513,2		514,3
43	505,8	39	505,6	505,3	506,5
44	499,0	40	497,4		498,1

dans les transitions (0,0) (0,1) (1,1) et (2,3) pour lesquelles une seule branche apparaît. On doit donc éliminer cette hypothèse.

Hypothèse d : Les deux séries intenses sont des branches Q_{11} et Q_{P21} ou R_{11} et R_{Q21} . La séparation des deux séries serait due au dédoublement de spin de l'état supérieur. L'étude de l'intensité des branches dans les trois cas possibles concernant la nature de la transition $D \rightarrow X$ montre que cette distribution d'intensité ne correspond à aucun d'eux (tableau VI). De plus, les deux séries observées n'admettent pas les mêmes écarts dans les différentes transitions et dans le cas de la bande (2,0) les écarts sont si importants qu'il n'est pas possible de les attribuer à un dédoublement dû au spin.

Hypothèse e : On attribue alors les séries à des branches Q_{11} et R_{Q21} ou R_{11} et Q_{P21} . On peut ainsi expliquer la superposition des séries pour les faibles valeurs du nombre quantique de rotation J dans les transitions (0,0) (0,1) (1,1) et (1,3) en faisant intervenir les termes $\frac{1}{2}\gamma K'$ et $\frac{1}{2}a(J+\frac{1}{2})$. Pour des valeurs plus élevées de J les nombres d'ondes calculés et expérimentaux coïncident avec une bonne approximation.

Si l'on attribue la série la plus intense observée à une branche R_{Q21} et la série la plus faible à une branche Q_{11} , on doit adopter une valeur élevée du terme γ dans les transitions ci-dessus. De plus, dans la sous-bande (2,0) deux séries d'intensités différentes et très nettement séparées sont présentes. Les valeurs calculées des deux séries $R_{11} + R_{Q21}$ d'une part et $Q_{11} + Q_{P21}$ d'autre part sont données dans le tableau XII en négligeant les termes faibles $\frac{1}{2}\gamma K'$ et $\frac{1}{2}a(J+\frac{1}{2})$. La série intense correspond à des nombres d'ondes voisins de ceux calculés pour les séries Q_{11} et Q_{P21} et la série faible à des nombres d'ondes voisins de ceux calculés pour les séries R_{11} et R_{Q21} . Si en modifiant légèrement la valeur de $B''-B'$, on cherche à faire coïncider les raies intenses avec celles de la série $R_{11} + R_{Q21}$, il n'est plus possible d'obtenir la coïncidence des bandes faibles avec celles de la série $Q_{11} + Q_{P21}$. Un décalage constant d'environ $1,3 \text{ cm}^{-1}$ s'introduit comme le montre le tableau XIII.

Tableau XII Calcul des branches $Q_{11}+Q_{P21}$ et $R_{11}+R_{Q21}$ en négligeant les termes $\frac{1}{2}\gamma K$ et $\frac{1}{2}a(J+\frac{1}{2})$

Transition (2-0)

$$B'-B'' = 0,1005$$

$$V_0 = 39\,829,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'' = 0,4832$$

Branche $Q_{11}+Q_{P21}$

Branche $R_{11}+R_{Q21}$

$J-\frac{1}{2}$	$V_{\text{calculé}}$	$V_{\text{mesuré}}$
0	39 829,0	
1	828,3	39 828,3
2	827,5	827,8
3	826,4	826,6
4	825,1	825,3
5	823,6	
6	821,9	
7	820,0	820,2
8	817,9	818,0
9	815,6	815,7
10	813,2	813,3
11	810,4	810,2
12	807,6	808,2
13	804,5	804,9
14	801,2	801,4
15	797,7	791,9
16	794,0	794,2
17	790,1	790,8
18	785,9	786,8
19	781,7	782,4
20	777,2	777,5
21	772,5	772,7
22	767,6	768,0
23	762,5	762,6
24	757,1	757,6
25	751,6	752,3
26	745,9	746,3
27	740,0	740,8
28	733,9	734,7
29	727,5	728,5
30	721,0	721,7
31	714,3	714,9
32	707,4	708,0
33	700,2	700,7
34	692,9	693,4
35	685,4	
36	677,7	678,3

$J-\frac{1}{2}$	$V_{\text{calculé}}$	$V_{\text{mesuré}}$
0	39 829,9	39 829,9
1	829,9	829,9
2	829,8	829,9
3	829,5	
4	828,9	
5	828,2	828,3
6	827,3	
7	826,2	
8	824,9	
9	823,3	823,4
10	821,6	
11	819,7	819,8
12	817,7	818,7
13	815,2	815,3
14	812,7	812,6
15	809,9	
16	807,0	806,6
17	803,8	803,3
18	800,5	800,3
19	797,0	796,5
20	793,3	792,9
21	789,3	788,8
22	785,2	784,6
23	780,8	780,4
24	776,3	775,6
25	771,5	770,8
26	766,6	765,8
27	761,4	760,5
28	756,1	755,2
29	750,4	749,6
30	744,7	744,4
31	738,7	739,2
32	732,6	731,6
33	726,2	726,7
34	719,7	
35	712,9	712,4
36	706,0	

Tableau XIII

Transition (2-0) essai de classification de la série intense
compte non tenu des termes $\frac{1}{2} \gamma K$ et $\frac{1}{2} a(J+\frac{1}{2})$

$$\nu_0 = 39\,830,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'' - B' = 0,0984 \quad B'' = 0,4832$$

Les deux branches observées sont très nettement décalées et
aucune superposition n'a lieu entre 38 800,3 et 38 749,6 cm^{-1}

J	ν calculés $R_{11} + Q_{21}$	ν experi- mentaux
9	39 824,6	
10	821,8	
11	819,9	39 819,8
12	817,8	817,7
13	815,6	815,3
14	813,1	813,3
15	810,4	810,2
16	807,6	806,6
17	804,5	804,9
18	801,2	801,4
19	797,8	797,9
20	794,2	794,2
21	790,3	790,8
22	786,2	786,8
23	782,0	782,4
24	777,6	777,5
25	772,9	772,7
26	768,1	768,0
27	763,1	762,6
28	757,8	757,6
29	752,4	752,3

J	ν calculés $Q_{11} + Q_{P_{21}}$	ν experi- mentaux	$\Delta \nu$
9	39 816,6	39 817,7	+1,1
10	814,2	815,3	+1,1
11	811,5	812,6	+0,9
12	808,7		
13	805,7	806,6	+0,9
14	802,4	803,3	+0,9
15	799,0	800,3	+1,3
16	796,3	796,5	+0,2
17	791,5	792,9	+1,4
18	787,5	788,8	+1,3
19	783,3	784,6	+1,3
20	778,8	780,4	+1,6
21	774,2	775,6	+1,4
22	769,4	770,8	+1,4
23	764,4	765,8	+1,4
24	759,2	760,5	+1,3
25	753,8	755,2	+1,4
26	748,2	749,6	+1,4
27	742,4	744,4	+2,0
28	736,4		
29	730,2	731,6	+1,4

Cette hypothèse est à éliminer : les nombres d'ondes calculés et mesurés coïncident pour la série $R_{11} + Q_{21}$ mais un décalage constant apparaît entre les valeurs calculées et mesurées des nombres d'ondes de la série $Q_{11} + Q_{P_{21}}$.

En conséquence, on doit donc admettre que la série intense est due à l'une des branches Q_{11} ou $Q_{P_{21}}$ et que la série faible est due à l'une des branches $R_{Q_{21}}$ ou R_{11} . On peut alors envisager deux possibilités :

- a) Q_{11} correspond à la série intense et $R_{Q_{21}}$ à la série faible.
- b) $Q_{P_{21}}$ correspond à la série intense et R_{11} à la série faible.

La discussion du dédoublement Λ pour chacune des hypothèses possibles permettra de choisir et l'on verra que la deuxième hypothèse doit être rejetée. Dans les deux cas, les constantes de rotation qui servent au calcul des branches sont identiques. Dans le cas a), le terme γ est positif, et il est négatif dans le cas b).

Sous-bandes du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$.

Dans l'analyse des sous-bandes (0,1) (1,1) du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{3}{2}}$ la valeur de $B''-B'$ doit être légèrement supérieure à celle utilisée² dans les calculs des séries des sous-bandes correspondantes de la transition $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$. L'étude de la structure de rotation de la bande (0,0) du système $A^2\Sigma - X^2\pi$ a conduit Klynning⁽⁵⁾ à donner les valeurs suivantes de la constante B''_0 :

niveau $^2\pi_{\frac{1}{2}}$	0,4832 cm ⁻¹
niveau $^2\pi_{\frac{3}{2}}$	0,4839 cm ⁻¹

La différence entre les deux valeurs est de l'ordre de 0,0007, ce qui est en accord avec la relation $B_{v_{eff}} = B_{eff}(1 \pm \frac{B_{eff}}{A\Lambda})$ qui donne un écart de 0,0008 cm⁻¹.

Les arêtes mesurées correspondent aux retours des deux branches B_{22} et Q_{22} . L'arête R_{22} est très faible et n'apparaît pas dans la transition (1,1). Les raies de la série observée dans la transition (0,1) et dans la transition (1,1) sont larges et se classent en branches Q_{22} , $Q_{P_{12}}$, $P_{Q_{12}+P_{22}}$, $O_{P_{12}}$ superposées. Le tableau XIV montre que les valeurs calculées et mesurées des nombres d'ondes des raies de rotation des $Q_{22}+$ $Q_{R_{12}}$ et $P_{Q_{12}+R_{22}}$ présentent des écarts presque identiques à ceux observés dans les branches des sous-bandes $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$. Pour obtenir une

Tableau XIV

Calcul des branches $P_{22} + P_{Q_{12}}$ et $Q_{22} + Q_{R_{12}}$ pour la sous-bande (0,1)

du système $D \rightarrow X^2\Pi \frac{3}{2}$

en négligeant le terme $\frac{1}{2} \gamma K$

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés $P_{22} + P_{Q_{12}}$	ν mesurés
1	36 640,9	36 641,1
2	640,0	640,0
3	639,0	639,2
4	637,8	638,1
5	636,4	636,8
6	634,8	635,0
7	633,0	633,8
8	631,1	631,5
9	628,9	629,4
10	626,6	627,1
11	624,1	624,6
12	621,4	622,4
13	618,5	619,1
14	615,5	616,0
15	612,3	612,6
16	609,8	609,4
17	605,2	605,9
18	601,4	602,3
19	597,5	598,6
20	593,3	
21	589,0	

ν calculés $Q_{22} + Q_{R_{12}}$	ν mesurés
36 642,4	36 642,5
642,3	
642,1	
641,7	
641,1	641,1
640,2	640,1
639,2	639,2
638,1	638,1
636,7	636,8
635,2	635,0
633,4	633,8
631,5	631,5
629,4	629,4
627,2	627,1
624,7	624,6
622,1	622,4
619,2	619,1
616,2	616,0
613,0	612,6
609,7	609,4
606,1	605,9

Tableau XV

[illegible]

Valeurs des constantes utilisées pour le calcul des séries

bonne coïncidence, il est nécessaire de prendre une valeur non négligeable de γ . Si les branches intenses sont les bandes $^P Q_{12}$ et Q_{22} , γ sera positif, si ce sont des branches P_{22} et $^Q R_{12}$, γ sera négatif.

En conclusion, l'étude de la structure de rotation des transitions du système $D \rightarrow X^2\pi$ montre que les branches qui apparaissent sont les suivantes :

sous-bandes $D \rightarrow ^2\pi_{\frac{1}{2}}$	Q_{11} intense, $^R Q_{21}$ faible si $\gamma > 0$	et P_{11} et S_R
ou $^Q P_{21}$	intense, R_{11} faible si $\gamma < 0$	
sous-bandes $D \rightarrow ^2\pi_{\frac{3}{2}}$	$^P Q_{12}$ intense, Q_{22} intense si $\gamma > 0$	et $^O F_{12}$ et R
ou $^Q R_{12}$	et P_{22} intenses si $\gamma < 0$	

Les valeurs des constantes qui ont servi au calcul des branches sont rassemblées dans le tableau XV. En tenant compte de ces classifications, on peut discuter de la nature de l'état supérieur et donner l'attribution correcte de ces branches.

Tableau XVI

Transition $\nu' = 0$ $\nu'' = 0$

$$\nu_0 = 38\,624,7 \text{ cm}^{-1}$$

Branche P_{11}

série d'intensité très faible)

Branche $S_{R_{21}}$

(première arête faible)

$J - \frac{1}{2}$	$\nu_{calculés}$ (cm^{-1})	$\nu_{mesuré}$ (cm^{-1})
1	38 621,2	
2	619,4	38 619,0
3	617,5	617,3
4	615,2	615,5
5	612,8	
6	610,2	610,0
7	607,5	607,7
8	604,5	604,8
9	601,4	600,9
10	598,0	597,9
11	594,4	594,3
12	590,7	590,9
13	586,8	587,2
14	582,7	
15	578,4	
16	573,9	
17	569,7	
18	564,5	564,4
19	559,4	559,0
20	554,1	554,0
21	548,6	548,5
22	543,3	
23		

$J - \frac{1}{2}$	$\nu_{calculés}$ cm^{-1}	$\nu_{mesuré}$ cm^{-1}
1	38 627,6	
2	628,3	
3	628,8	38 629,2
4	629,1	629,2
5	629,2	629,2
6	629,2	629,2
7	628,9	629,2
8	628,5	
9	627,8	
10	627,0	
11	626,0	626,0
12	624,8	

Classification de la série intense et dédoublée pour les niveaux de rotation élevés, en branches $R_{Q_{21}}$ et Q_{11}

Transition $\nu' = 0 \quad \nu'' = 0$

$$\nu_0 = 38\,624,7 \text{ cm}^{-1}$$

Branche $R_{Q_{21}}$			Branche Q_{11}		
$J - \frac{1}{2}$	ν calculés (cm^{-1})	ν mesurés (cm^{-1})	$J - \frac{1}{2}$	ν calculés (cm^{-1})	ν mesurés (cm^{-1})
0	38 625,2	38 625,2	0	38 624,4	
1	625,2	625,2	1	623,7	
2	625,2	625,2	2	622,8	38 622,8
3	624,9	625,2	3	621,7	621,8
4	624,4		4	620,5	620,4
5	623,8		5	619,2	619,1
6	622,9	622,8	6	617,6	617,3
7	621,9	621,8	7	615,7	615,5
8	620,6	620,4	8	613,7	613,4
9	619,2	619,1	9	611,6	611,5
10	617,6	617,3	10	609,3	608,9
11	615,7	615,5	11	606,7	606,4
12	613,7	613,4	12	604,0	603,9
13	611,5	611,5	13	601,0	600,9
14	609,2	608,9	14	597,9	597,7
15	606,5	606,4	15	594,7	594,3
16	603,8	603,9	16	591,1	590,9
17	600,9	600,9	17	587,4	587,2
18	597,7	597,7	18	583,5	583,2
19	594,4	594,3	19	579,5	579,3
20	590,9	590,9	20	575,2	574,8
21	587,1	587,2	21	570,8	570,5
22	583,3	583,2	22	566,1	565,6
23	579,2	579,3	23	561,3	561,0
24	574,9	574,8	24	556,3	556,1
25	570,5	570,5	25	551,1	550,9
26	565,8	565,6	26	545,7	545,5
27	561,0	561,0	27	540,2	539,6
28	556,0	556,1	28	534,4	534,2
29	550,8	550,9	29	527,9	527,8
30	545,3	545,5	30	522,2	522,2
31	539,7	539,6	31	515,8	515,7
32	533,9	533,8	32	509,4	509,2
33	527,9	527,8	33	502,6	502,5
34	521,7	521,8	34	496,2	495,9
35	515,4	515,2	35	488,6	488,8
36	508,9	508,9	36	481,3	481,4
37	502,2	502,0	37	473,9	474,0
38	495,0	494,9	38	466,3	464,5
39	487,9	487,8	39	458,4	462,2
40	480,7	480,7	40	450,4	453,0
41	473,3	471,3	41	442,0	442,2
42	473,3	471,3	41	442,0	442,2
42	466,0		42	433,6	
43	457,6		43	425,1	
44	449,5	449,5	44	416,3	416,8
45			45	407,3	407,2
46			46	398,1	397,5

Tableau XVIII - Transition $\nu' = 0$ $\nu'' = 1$

$$\nu_0 = 37\ 667,2 \text{ cm}^{-1}$$

Classification des deux séries intenses en branches $R_{Q_{21}}$ et Q_{11}

Branche $R_{Q_{11}}$			Branche Q_{11}	
$J - \frac{1}{2}$	$\nu_{\text{calculés}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{mesurés}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculés}}$ (cm^{-2})	$\nu_{\text{mesurés}}$ (cm^{-2})
0	37 667,6	37 667,6	37 666,9	37 666,9
1	667,7	667,6	666,2	666,2
2	667,7	667,6	665,3	665,3
3	667,6	667,6	664,3	664,3
4	667,0	666,9	663,1	663,2
5	666,3	666,2	661,7	661,7
6	665,5	665,3	660,1	660,1
7	664,5	664,3	658,4	658,4
8	663,3	663,2	656,5	656,5
9	661,9	661,7	654,4	654,4
10	660,4	660,1	652,1	652,0
11	658,6	658,4	649,7	649,6
12	656,7	656,5	647,0	647,1
13	654,6	654,4	644,1	644,0
14	652,2	652,0	641,2	641,2
15	649,8	649,6	637,9	637,7
16	647,3	641,1	634,5	634,6
17	644,3	644,0	631,0	630,9
18	641,4	641,2	627,2	627,1
19	638,0	637,7	623,1	623,1 *
20	634,7	634,6	619,1	618,9
21	631,1	630,9	614,8	614,8
22	627,4	627,1	610,3	610,1
23	623,5	623,1	605,7	605,4
24	619,4	619,3	600,8	600,6
25	615,0	615,2	595,7	595,7
26	610,5	610,7	590,4	590,4
27	605,9	606,0	585,1	585,3
28	601,1	601,2	579,5	579,7
29	596,0	596,4	573,6	573,8
30	590,6	591,0	567,7	568,0
31	585,3	585,3	561,6	561,6
32	579,7	580,3 ou 581,7P	555,3	I 557,0 P
33	573,9	m 574,9 P	548,7	I 549,2 P
34	568,0	m 568,4	542,0	f 545,7 P
35	561,9	f 561,2 P	535,1	534,8
36	555,6	555,6	528,0	527,8
37	549,0	549,2	520,7	520,5
38	542,3	542,6	513,9	514,3
39	535,4	535,4	506,3	506,5
40	528,4	528,3	498,1	498,1
41	521,2	521,4	490,1	490,2
42	513,7		481,9	481,6
43	505,0	505,3	473,7	473,9
44	498,2	498,1	465,1	465,5
45	490,3	490,2	456,4	455,9
46	482,1		447,6	447,8

raies superposées jusqu'à *

Tableau XIX

Transition $\nu' : 0$ $\nu'' : 1$

$$\nu_0 = 37\,667,2 \text{ cm}^{-1}$$

Branche P_{11}
(série de faible intensité)

$J - \frac{1}{2}$	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{mesuré}}$ (cm^{-1})
1	37 665,4	37 665,3
2	663,8	
3	662,0	661,7
4	659,9	660,0
5	657,8	
6	655,5	
7	652,9	
8	650,2	
9	641,3	
10	644,2	644,0
11	640,9	641,9
12	637,5	637,7
13	633,9	
14	630,0	
15	626,0	
16	621,8	
17	617,3	
18	612,7	612,5
19	608,1	607,8
20	603,1	602,9
21	598,0	597,9
22	592,7	592,8
23	587,2	587,3
24	581,6	581,7
25	575,7	
26	569,6	
27	563,5	
28	557,1	557,0
29	550,5	550,3

Branche $S_{R_{21}}$
(arête faible non résolue)

$J - \frac{1}{2}$	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{mesuré}}$ (cm^{-1})
1	37 670,1	
2	670,8	
3	671,3	
4	671,7	37 671,1
5	671,2	671,1
6	671,8	671,1
7	671,6	671,1
8	671,2	
9	670,6	
10	669,9	
11	668,9	

Tableau XX

Transition $\sqrt{=0}$ $\sqrt{=1}$

$$\nu_0 = 36\,641,9 \text{ cm}^{-1}$$

Branche $Q_{22} + Q_{R12}$ Branche R_{22}
(superposée à $Q_{22} + Q_{R12}$)

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés ₁ (cm ⁻¹)	ν mesurés ₁ (cm ⁻¹)	$J - \frac{1}{2}$	ν calculés ₁ (cm ⁻¹)	ν mesurés ₁ (cm ⁻¹)
1	36 642,4	36 642,3	0	36 643,9	
2	642,3	642,3	1	644,8	
3	642,1		2	645,5	
4	641,7		3	646,0	
5	641,1	641,1	4	646,4	36 646,4
6	640,2	640,1	5	646,5	646,4
7	639,2	639,2	6	646,3	646,4
8	638,1	638,1	7	645,9	
9	636,7	636,8	8	645,3	
10	635,2	635,0	9	644,5	
11	633,4	633,8	10	643,6	
12	631,5	631,5	11	642,5	642,5
13	629,4	629,4	12	641,2	641,1
14	627,2	627,1	13	639,7	640,1
15	624,7	624,6	14	638,0	638,1
16	622,1	622,4	15	636,1	
17	619,2	619,1	16	634,1	633,8
18	616,2	616,0	17	631,8	631,5
19	613,0	612,6	18	629,4	629,4
20	609,7	609,4	19	626,8	627,1
21	606,1	605,9	20	624,1	
22	602,3	602,3	21	621,1	
23	598,3	598,6	22	617,8	
24	594,3	594,3	23	614,5	
25	590,0	590,0	24	611,0	
26	585,5	585,6	25	607,2	
27	580,5	580,2	26	603,3	
28	576,0	576,1	27	599,2	599,2
29	571,0		28	594,4	594,8
30	555,6		29	590,5	
31	560,3	560,1	30	585,8	585,6
		ou 562,7	31	580,9	581,2
32			32	575,9	576,1

Tableau CXI

Transition $V = 0$ $J = 1$

Branche $^2Q_{1,2}$

(superposée à $Q_{22} + R_{12} = 2Q_{22} + R_{12}$)

$J = \frac{1}{2}$	Valeur de V	Valeur de V
36	640,0	36 641,1
35	640,0	35 640,1
34	640,0	34 639,1
33	639,5	33 638,1
32	639,0	32 637,1
31	638,5	31 636,1
30	638,0	30 635,1
29	637,5	29 634,1
28	637,0	28 633,1
27	636,5	27 632,1
26	636,0	26 631,1
25	635,5	25 630,1
24	635,0	24 629,1
23	634,5	23 628,1
22	634,0	22 627,1
21	633,5	21 626,1
20	633,0	20 625,1
19	632,5	19 624,1
18	632,0	18 623,1
17	631,5	17 622,1
16	631,0	16 621,1
15	630,5	15 620,1
14	630,0	14 619,1
13	629,5	13 618,1
12	629,0	12 617,1
11	628,5	11 616,1
10	628,0	10 615,1
9	627,5	9 614,1
8	627,0	8 613,1
7	626,5	7 612,1
6	626,0	6 611,1
5	625,5	5 610,1
4	625,0	4 609,1
3	624,5	3 608,1
2	624,0	2 607,1
1	623,5	1 606,1
0	623,0	0 605,1
	622,5	
	622,0	
	621,5	
	621,0	
	620,5	
	620,0	
	619,5	
	619,0	
	618,5	
	618,0	
	617,5	
	617,0	
	616,5	
	616,0	
	615,5	
	615,0	
	614,5	
	614,0	
	613,5	
	613,0	
	612,5	
	612,0	
	611,5	
	611,0	
	610,5	
	610,0	
	609,5	
	609,0	
	608,5	
	608,0	
	607,5	
	607,0	
	606,5	
	606,0	
	605,5	
	605,0	
	604,5	
	604,0	
	603,5	
	603,0	
	602,5	
	602,0	
	601,5	
	601,0	
	600,5	
	600,0	
	599,5	
	599,0	
	598,5	
	598,0	
	597,5	
	597,0	

Tableau XXII

Transition $v' = 0$ $v'' = 1$

$$v_0 = 36\,641,9 \text{ cm}^{-1}$$

Branche $^0P_{12}$

$J - \frac{1}{2}$	v calculés (cm^{-1})	v mesurés (cm^{-1})
1	36 640,1	
2	638,5	
3	636,7	36 636,8
4	634,7	635,0
5	632,5	
6	630,1	
7	627,6	
8	624,9	624,6
9	622,1	622,4
10	619,0	619,1
11	615,7	616,1
12	612,3	612,5

Transition $v' = 0$ $v'' = 2$

$$v_0 = 36\,719,3 \text{ cm}^{-1}$$

Branche $^0Q_{11}$

$J - \frac{1}{2}$	v calculés (cm^{-1})	v mesurés (cm^{-1})
2	36 717,5	36 717,5
3	716,4	716,2
4	715,3	
5	713,9	713,9
6	712,4	
7	710,6	
8	708,7	708,6
9	706,7	
10	704,4	
11	702,0	702,4
12	699,4	699,0
13	696,6	696,3
14	693,7	693,5
15	690,5	
16	687,2	
17	683,7	683,7
18	680,1	680,1
19	676,2	

Transition $\nu' = 1$ ν

$$\nu_0 = 39\ 231,7\ \text{cm}^{-1}$$

Branche Q_{11}
(Intense)

(m)

$J - \frac{1}{2}$	$\nu_{\text{calculés}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{mesurés}}$ cm^{-1}
0	39 231,3	39 231,3
1	230,7	
2	229,8	229,9
3	228,7	228,8
4	227,5	227,4
5	226,0	226,0
6	224,3	224,2
7	222,5	222,5
8	220,5	220,4
9	218,2	218,2
10	215,8	215,8
11	213,2	213,3
12	210,4	210,4
13	209,4	207,4
14	204,2	214,3
15	201,0	201,0
16	197,3	197,3
17	193,3	193,5
18	189,6	189,6
19	185,6	185,6
20	181,1	181,0
21	176,6	176,6
22	171,8	171,7
23	166,8	166,9
24	161,6	161,8
25	156,3	156,5
26	150,9	151,0
27	145,2	145,4
28	139,2	139,3
29	133,1	132,9
30	126,8	126,9
31	120,2	120,9
32	113,5	113,9
33	106,6	106,9
34		
35		

$\nu_{\text{calculés}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{mesurés}}$ cm^{-1}
39 231,3	39 231,3
230,7	230,2
229,8	228,2
228,7	222,2
227,5	221,3
226,0	219,4
224,3	218,2
222,5	217,4
220,5	216,0
218,2	215,2
215,8	214,3
213,2	213,4
210,4	212,2
209,4	211,3
204,2	210,4
201,0	209,4
197,3	207,4
193,3	204,3
189,6	200,4
185,6	198,9
181,1	
176,6	181,0
171,8	175,8
166,8	171,4
161,6	166,3
156,3	161,3
150,9	156,5
145,2	152,3
139,2	149,7
133,1	145,3
126,8	141,7
120,2	138,3
113,5	135,4
106,6	132,8
	129,7
	127,8

Tableau XXIV

Transition $\nu' = 1 \quad \nu'' = 0$

$$\nu_0 = 39\,231,7 \text{ cm}^{-1}$$

Branche $S_{R_{21}}$
(faible)

Branche P_{11}
(faible)

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés (cm ⁻¹)	ν mesurés (cm ⁻¹)	ν calculés (cm ⁻¹)	ν mesurés (cm ⁻¹)
1	39 234,5		39 229,9	39 229,9
2	235,2		228,3	
3	235,7	39 235,8	226,4	
4	236,0	235,8	224,4	224,2
5	236,1	235,8	222,3	221,5
6	236,0	235,8	219,7	
7	235,7	235,8	217,1	
8	235,0		214,3	
9	234,5		211,3	
10	233,6		208,1	
11	232,2	232,2	204,7	
12	231,3	231,3	201,1	201,0
13	229,8	229,9	197,4	197,3
14	228,1		193,4	193,5
15	226,3	226,0	189,2	189,6
16	224,2	224,2	184,8	
17	222,0		180,3	180,3
18	219,5		175,5	175,5
19	216,9		170,6	170,6
20	214,1		165,4	165,7
21	211,1		160,1	160,3
22	207,9		154,6	154,9
23	204,3	204,3	148,9	149,4
24	200,0	200,4	143,1	143,4
25	196,8	196,9	137,0	137,5
26	192,8	193,5	130,6	130,6 ou 131,3
27	188,8	189,6	124,1	123,8 ou 125,1
28	184,2	184,3	117,4	118,8
29	179,6		110,5	112,0
30	174,7	174,6		
31	169,6	169,8		
32	164,6	164,3		
33	159,3	158,9		
34	153,7	153,3		
35	147,8	147,1		
36	141,9	141,1		

Tableau XXV

Transition $\psi' = 1$ $\psi'' = 1$

$$V_0 = 38\,274,1 \text{ cm}^3$$

Classification de la série observée en branches Q_{11} et R_{21} superposéesBranche R_{Q_2} Branche Q_{11} Branches Q_{11} et $R_{Q_{21}}$

$J - \frac{1}{2}$	$\bar{V}$ calculés ₋₁ (cm ⁻¹)	$J - \frac{1}{2}$	$\bar{V}$ calculés ₋₁ (cm ⁻¹)	$\bar{V}$ moyens calculés	$\bar{V}$ mesurés ₋₁ (cm ⁻¹)
0	38 274,6				38 274,5
1	274,6				274,5
2	274,5				274,5
3	274,2				274,5
4	273,8				274,5
5	273,0	0	38 273,7		
6	272,2	1	273,2	38 273,1	273,1
7	271,1	2	272,2		
8	269,9	3	271,1	271,1	270,9
9	268,5	4	269,9	269,9	269,7
10	266,9	5	268,6	268,5	268,4
11	265,0	6	267,0	266,9	266,9
12	263,0	7	265,2	265,1	265,0
13	260,8	8	263,2	263,1	263,0
14	258,5	9	261,1	260,9	260,8
15	255,8	10	258,7	258,6	258,5
16	253,1	11	256,1	255,9	255,5
17	250,2	12	253,4	253,3	253,3
18	247,0	13	250,5	250,3	250,1
19	243,7	14	247,3	247,2	247,2
20	240,1	15	244,1	243,9	244,0
21	236,5	16	240,6	240,4	240,5
22	232,6	17	236,9	236,7	236,7
23	228,6	18	233,0	232,8	232,9
24	224,3	19	228,9	228,8	228,8
25	219,7	20	224,7	224,5	224,4
26	215,1	21	220,2	219,9	219,9
27	210,3	22	215,7	215,4	215,9
28	205,4	23	210,8	210,5	210,5
29	199,9	24	205,3	205,6	205,5
30	194,5	25	200,7		199,9 et 2
31	189,0	26	195,3	194,9	194,6
32	183,1	27	189,5		189,3 et 1
33	177,2	28	183,9	183,6	183,8
34	171,0	29	177,8	177,5	177,5
35	164,6	30	171,7	171,4	171,3
		31	165,3		167,1 ; 16
36	158,1	32	158,9	158,5	162,8 P
37		33	152,1		158,4
38		34	145,2		154,2 et 1
					144,5

Tableau XXVI

Transition $\bar{V}^i = 1 \quad \bar{V}^{ii} = 1$

$$\bar{V}_0 = 37\,248,6 \text{ cm}^{-1}$$

$P_{Q_{12}}$

$J - \frac{1}{2}$	$\bar{V}$ calculés	$\bar{V}$ mesurés
0	37 248,3	37 248,3
1	247,8	
2	246,9	247,0
3	245,8	246,1
4	244,6	244,5
5	243,2	242,7
6	241,6	241,5
7	239,9	
8	237,9	237,7
9	235,7	235,5
10	233,3	
11	230,7	
12	228,1	
13	225,2	225,4
14	222,0	221,8
15	218,7	
	215,1	
	211,3	210,9

Tableau XXVII

Transition $\nu' = 1$ $\nu'' = 1$

$$\nu_0 = 37\,248,6 \text{ cm}^{-1}$$

Branche Q_{22} Branche P_{12} Branche R_{22}

$J-\frac{1}{2}$	ν calculés (cm^{-1})	ν mesurés (cm^{-1})	ν calculés	ν mesurés	ν calculés	ν mesurés
1	249,1	249,2	37 246,6			
2	249,1	249,2	245,1			
3	248,9	249,2	243,5			
4	248,3	248,3	241,4			
5	247,6		239,1			
6	246,8	247,0	236,8			
7	245,8	246,1	234,2			
8	244,6	244,5	231,5			
9	242,9	242,7	228,4			
10	241,3	241,5	225,2			
11	240,5	241,0	222,0			
12	237,5	237,7	218,4			
13	235,5	235,5	214,7		37 247,1	37 247,1
14	233,0		210,8	210,9	245,6	
15	230,3	229,8	206,7		243,7	
16	227,6		202,4		241,8	
17	224,6	224,6	197,9	198,2	239,6	
18	221,5	221,8			237,2	
19	218,2	217,9			234,7	234,1
20	214,7				231,9	231,1
21	210,9	210,9			229,0	228,1
22	207,0				225,9	226,1
23	202,9	203,0			223,6	222,1
24	198,6				219,1	219,1
25	194,1				215,4	
26	189,3	189,5			211,5	

Tableau XXVIII

Transition $\nu' = 1$ $\nu'' = 3$ $\nu_0 = 36\,389,2\text{ cm}^{-1}$ Branche Q_{11} Branche $R_{Q_{21}}$

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés ₁ (cm^{-1})	ν mesurés ₁ (cm^{-1})	ν calculés ₁ (cm^{-1})	ν mesurés ₁ (cm^{-1})
0	36 388,9		36 389,7	36 389,6
1	388,2		389,7	389,6
2	387,4	36 387,6	389,6	389,6
3	386,4		389,4	389,6
4	385,2	384,9	389,0	
5	383,8		388,3	
6	382,3		387,6	387,6
7	380,7	380,7	386,6	
8	378,7	378,7	385,5	
9	376,9	376,8	384,1	
10	374,6	374,6	382,7	
11	372,2	372,2	381,0	380,7
12	369,7	369,6	379,2	
13	366,9	366,7		
14	364,0	364,0		
15	360,8			
16	357,6			
17	354,2	354,6		

Transition $\nu' = 2$ $\nu'' = 0$ $\nu_0 = 39\,829,4\text{ cm}^{-1}$ Branche $S_{R_{21}}$ Branche P_{11}

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés ₁ (cm^{-1})	ν mesurés ₁ (cm^{-1})	ν calculés ₁ (cm^{-1})	ν mesurés ₁ (cm^{-1})
1	39 832,2		39 827,7	39 827,8
2	832,9		825,9	
3	833,3	39 833,6	824,1	
4	833,6	833,6	822,1	822,2
5	833,6	833,6	819,8	819,8
6	833,3	833,6	817,3	817,7
7	833,1		814,7	
8	832,5		811,8	
9	831,8		808,8	
10			805,5	
11			802,2	
12			798,5	
13			794,6	794,2
14			790,6	790,8
15			786,3	786,6
16			781,9	782,4
17			777,3	777,5
18			772,4	772,7

Transition $v' = 2$ $v'' = 0$

$\bar{\nu}_0 = 39\ 829\ 4\ \text{cm}^{-1}$

Branche Q_{11} (très intense)

Branche $R_{Q_{11}}$ (intensité moyenne)

$J' - J''$	$\bar{\nu}$ calculés (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ mesuré (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ calculés (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ mesurés (cm^{-1})
0	39 829,4		39 829,4	39 829,9
1	829,4		829,4	829,9
2	1658,8		1658,8	1659,8
3	2488,2		2488,2	2489,4
4	3317,6		3317,6	3318,8
5	4147,0		4147,0	4148,1
6	4976,4		4976,4	4977,2
7	5805,8		5805,8	5806,0
8	6635,2		6635,2	6634,7
9	7464,6		7464,6	7463,1
10	8294,0	829,3	8294,0	821,4
11	9123,4	819,4	9123,4	819,4
12	9952,8	817,4	9952,8	817,4
13	10782,2	815,3	10782,2	814,9
14	11611,6	812,6	11611,6	812,4
15	12441,0		12441,0	809,5
16	13270,4		13270,4	806,4
17	14100,0		14100,0	806,6
18	14929,4		14929,4	803,3
19	15758,8		15758,8	803,3
20	16588,2		16588,2	800,3
21	17417,6		17417,6	796,6
22	18247,0		18247,0	796,6
23	19076,4		19076,4	792,8
24	19905,8		19905,8	792,8
25	20735,2		20735,2	788,8
26	21564,6		21564,6	788,8
27	22394,0		22394,0	784,6
28	23223,4		23223,4	784,6
29	24052,8		24052,8	780,4
30	24882,2		24882,2	775,7
31	25711,6		25711,6	775,7
32	26541,0		26541,0	770,8
33	27370,4		27370,4	765,8
34	28200,0		28200,0	765,8
35	29029,4		29029,4	760,5
36	29858,8		29858,8	760,5
37	30688,2		30688,2	755,2
38	31517,6		31517,6	749,6
39	32347,0		32347,0	749,6
40	33176,4		33176,4	744,4
41	34005,8		34005,8	744,4
42	34835,2		34835,2	739,4
43	35664,6		35664,6	739,4
44	36494,0		36494,0	731,6
45	37323,4		37323,4	731,6
46	38152,8		38152,8	725,4
47	38982,2		38982,2	718,4
48	39811,6		39811,6	718,4
49	40641,0		40641,0	712,4
50	41470,4		41470,4	712,4
51	42300,0		42300,0	705,4
52	43129,4		43129,4	697,4
53	43958,8		43958,8	690,4
54	44788,2		44788,2	682,4
55	45617,6		45617,6	675,2
56	46447,0		46447,0	675,2
57	47276,4		47276,4	667,3
58	48105,8		48105,8	667,3
59	48935,2		48935,2	658,4
60	49764,6		49764,6	658,4
61	50594,0		50594,0	654,4
62	51423,4		51423,4	654,4
63	52252,8		52252,8	650,4
64	53082,2		53082,2	650,4
65	53911,6		53911,6	646,4
66	54741,0		54741,0	646,4
67	55570,4		55570,4	642,4
68	56400,0		56400,0	642,4
69	57229,4		57229,4	638,4
70	58058,8		58058,8	638,4
71	58888,2		58888,2	634,4
72	59717,6		59717,6	634,4
73	60547,0		60547,0	630,4
74	61376,4		61376,4	630,4
75	62205,8		62205,8	626,4
76	63035,2		63035,2	626,4
77	63864,6		63864,6	622,4
78	64694,0		64694,0	622,4
79	65523,4		65523,4	618,4
80	66352,8		66352,8	618,4
81	67182,2		67182,2	614,4
82	68011,6		68011,6	614,4
83	68841,0		68841,0	610,4
84	69670,4		69670,4	610,4
85	70500,0		70500,0	606,4
86	71329,4		71329,4	606,4
87	72158,8		72158,8	602,4
88	72988,2		72988,2	602,4
89	73817,6		73817,6	598,4
90	74647,0		74647,0	598,4
91	75476,4		75476,4	594,4
92	76305,8		76305,8	594,4
93	77135,2		77135,2	590,4
94	77964,6		77964,6	590,4
95	78794,0		78794,0	586,4
96	79623,4		79623,4	586,4
97	80452,8		80452,8	582,4
98	81282,2		81282,2	582,4
99	82111,6		82111,6	578,4
100	82941,0		82941,0	578,4

Tableau XXX

Transition $\nu' = 2$ $\nu'' = 3$ $\nu = 36\ 937,7\ \text{cm}^{-1}$ Q_{11} (Intense) $R_{Q_{21}}$ (Intense)

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés	ν mesurés	ν calculés	ν mesurés
0	36 987,4		36 988,2	
1	986,7	36 986,7	986,2	
2	984,8		988,1	36 987,8
3	984,8	985,0	987,9	987,8
4	983,6	983,6	987,5	987,8
5	982,3	982,1	986,9	986,7
6	980,7	980,8	986,0	
7	978,1	978,9	985,1	985,0
8	977,1	977,2	983,9	983,6
9	975,1	975,0	982,4	982,1
10	972,6	972,8	980,8	980,6
11	970,3	969,8	979,2	978,9
12	967,7	967,6	977,2	977,2
13	966,0	966,7	975,1	974,8
14	961,8	961,9	972,9	972,8
15	959,6	959,3	970,4	969,8
16	955,3	955,1	967,7	967,6
17	951,8	951,9	965,0	964,7
18	948,0	947,9	962,0	961,9
19	944,1	944,1	958,8	958,3
20	940,0	940,0	955,5	955,1
21	935,8	935,8	951,9	951,9
22	931,3	931,5	948,2	941,9
23	926,6	926,5	944,2	944,1
24	921,7	921,2	940,2	940,0
25	916,7	916,4	935,9	935,8
26	911,6	911,4	931,3	931,5
27	906,2	905,9	926,7	926,5
28	900,8	900,2	922,0	921,2
29	894,4	895,0	916,9	916,4
30	889,0	889,4	911,7	911,4
31	882,8		906,4	905,9
32	876,6	876,1	900,8	
33	870,1	869,6	895,1	895,0
34	863,5	862,8		

Tableau XXXI Transition $\nu' = 2$ $\nu'' = 3$

Branche P_{11}
(Très faible)

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés	ν mesurés
1	36 986,9	36 986,7
2	984,3	
3	982,6	
4	980,6	980,6
5	978,4	
6	976,1	
7	973,6	
8	970,9	
9	968,0	967,6
10	965,0	964,7
11	961,7	961,9
12	958,4	958,3
13	954,7	955,1
14	950,9	
15	947,0	
16	942,8	
17	938,5	938,5
18	934,0	934,1
19	929,3	928,9
20	924,4	925,3
21	919,4	919,0

Branche S_{R21}
(Très faible)

$J - \frac{1}{2}$	ν calculés	ν mesurés
17,5	36 979,9	
18,5	977,7	
19,5	975,3	
20,5	972,7	36 972,8
21,5	969,9	969,8
22,5	967,0	
23,5	963,8	963,6
24,5	960,5	960,4
25,5	957,1	956,5
26,5	53,3	
27,5	49,5	

$$\nu_0 = 36\,987,7 \text{ cm}^{-1}$$

C H A P I T R E VI

RESULTATS CONCERNANT LES ETATS D ET X DE LA MOLECULE AsO

Les valeurs des constantes utilisées dans le calcul des nombres d'ondes des différentes sous-bandes sont reportées dans le tableau XV. Les incertitudes sur les mesures sont élevées par rapport aux écarts entre les nombres d'ondes des raies consécutives et les superpositions sont fréquentes. On n'a donc pas pu utiliser les relations de combinaison pour déterminer ces constantes. La méthode la plus sûre a consisté à calculer les séries afin d'obtenir la concordance la meilleure entre les nombres d'ondes calculés et les nombres d'ondes mesurés. La constante "a" du dédoublement Λ de l'état $^2\pi_{1/2}$, qui a été déterminée par Klynning⁽⁵⁾, est égale à $0,017 \text{ cm}^{-1}$. La constante γ de l'état supérieur étant faible, on ne peut l'obtenir avec précision ; pour l'ensemble des sous-bandes étudiées, on trouve qu'elle est comprise entre $0,020$ et $0,026 \text{ cm}^{-1}$.

Etat fondamental $^2\pi$

Les constantes B_v , B_e et α_e ont été déduites des valeurs moyennes qui ont servi au calcul des séries, compte tenu des relations :

$$B_{\text{eff}} = B \left(1 \pm \frac{B}{A\Lambda} \right) \quad \text{avec : } \frac{B}{A\Lambda} = 0,0004$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{VI-1}$$

Ainsi, on obtient pour B_e et α_e :

$$B_e = 0,4852 \text{ cm}^{-1}$$

et

$$\alpha_e = 0,0032 \text{ cm}^{-1}$$

Les constantes B_1 et B_2 , calculées à partir des résultats figurant dans le tableau XXXII, ainsi que les constantes utilisées dans les calculs.

La constante de couplage a été déterminée de la manière suivante. Les termes de rotation de l'état $^2\pi$ sont donnés par les formules de Hill et Van Vleck⁽¹²⁾, d'où l'on déduit :

$$[F_2(J) - F_1(J)]^2 = 3J^2 - 1$$

Le terme $F_2(J) - F_1(J)$ est obtenu en effectuant la différence des nombres d'ondes des raies de rotation des bandes $^2\pi_2(J)$ et $^2\pi_1(J)$. Les raies de ces deux bandes proviennent en effet du même niveau de rotation supérieur F_2 et elles aboutissent à la même raie de base nombre quantique J dans les deux états $^2\pi_1$ et $^2\pi_2$, ainsi qu'il résulte de la figure 22.

Dans le tableau XXXIII sont indiquées les valeurs de la constante "A" déduites des nombres d'ondes calculés pour les raies de rotation de la bande $(0,0)$ pour lesquelles les constantes de couplage sont faibles. On a reporté aussi les valeurs de la constante "A" déterminées à partir des nombres d'ondes calculés pour les raies de rotation de la transition $(0,1)$. La constante de couplage déterminée pour la constante de couplage est

$$A = 1025,56 \text{ cm}^{-1}$$

Elle coïncide parfaitement avec le résultat obtenu par Klemm⁽⁵⁾ :
 $A = 1025,56 \text{ cm}^{-1}$.

La constante de rotation B_0 et la distance de l'atome d'oxygène r_0 sont reliées par la relation

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_0^2}$$

où h désigne la constante de Planck et c la vitesse de la lumière, μ , masse réduite de la molécule NO , est égale à $1,24 \text{ amu}$. On a ainsi

TABLEAU XXXII

Niveau $^2\Pi_{1/2}$			Niveau $^2\Pi_{3/2}$	
v''	$B_{\text{efficace calculé}}$	$B_{\text{efficace expérimental}}$	$B_{\text{efficace calculé}}$	$B_{\text{efficace expérimental}}$
0	0,4832	0,4832	0,4840	0,4839*
1	0,4800	0,4801	0,4808	0,4806
2	0,4768	0,4770		
3	0,4736	0,4736		

* donnée par Klynning⁽⁵⁾

v''	0	1	2	3
B''_v	0,4836	0,4804	0,4772	0,4740

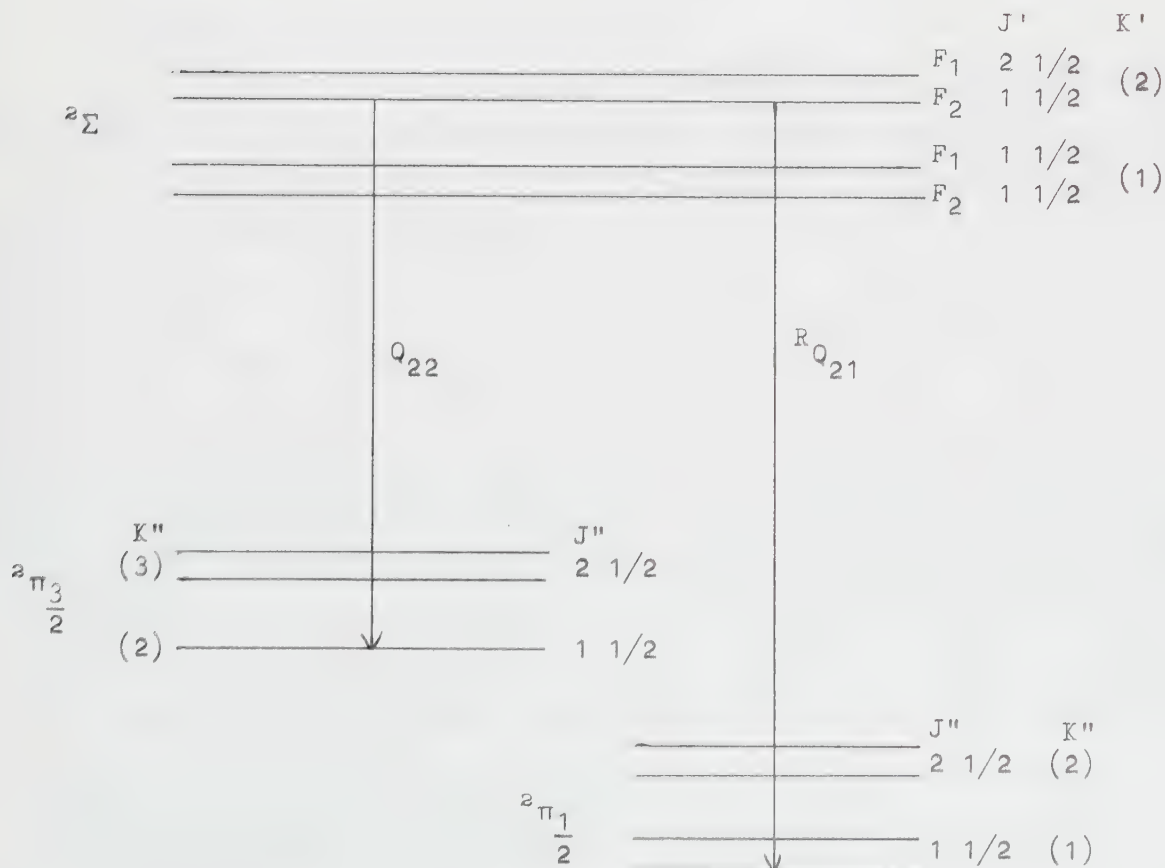


Figure 22

TABLEAU XXXIII

Transition (0,1)

J	v calculé $R_{Q_{21}}$	v calculé Q_{22}	$F_2(J) - F_1(J)$	A
1,5	37.667,7	36.642,4	1025,3	1025,4
2,5	667,7	642,3	1025,4	1025,5
3,5	667,6	642,1	1025,5	1025,6
4,5	667,0	641,7	1025,3	1025,4
5,5	666,3	641,1	1025,2	1025,3
6,5	665,5	640,2	1025,3	1025,4
7,5	664,5	639,2	1025,3	1025,4
8,5	663,3	638,1	1025,2	1025,4
9,5	661,9	636,7	1025,2	1025,4
10,5	660,4	635,2	1025,2	1025,4

Transition (1,1)

J	v calculé $R_{Q_{21}}$	v calculé Q_{22}	$F_2'' - F_1''$ calculé	v mesuré $R_{Q_{21}}$	v mesuré Q_{22}	$F_2'' - F_1''$ mesuré	A
1,5	38.274,6	37.249,1	1025,5	38.274,5	37.249,2	1025,3	1025,6
2,5	274,5	249,1	1025,4	274,5	249,2	1025,3	1025,5
3,5	274,2	248,9	1025,3	274,5	248,2	1025,3	1025,4
4,5	273,8	248,3	1025,5		248,2		1025,6
5,5	273,0	247,6	1025,4	273,1			1025,5
6,5	272,2	246,8	1025,4		247,0		1025,5
7,5	271,1	245,8	1025,3	270,9	245,1	1024,8	1025,4
8,5	269,9	244,6	1025,3	269,7	244,5	1025,2	1025,4
9,5	268,5	241,9	1025,6	268,4	242,7	1025,7	1025,7
10,5	266,9	241,3	1025,6	266,3	241,5	1025,4	1025,7

obtenu pour la distance internucléaire à l'équilibre :

$$r_e'' = 1,623 \text{ \AA}$$

Les valeurs des constantes fondamentales utilisées pour ce calcul sont celles données en 1964 par la N.A.S.-N.R.C.⁽³⁰⁾.

Les valeurs des constantes de vibration calculées à partir des origines des différentes sous-bandes sont :

$$\begin{aligned} \omega_e'' &= 968,1 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e'' x_e'' &= 5,23 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Etat supérieur D

Nature de l'état électronique D.

Le niveau inférieur de la transition $D \rightarrow X$ est l'état fondamental de la molécule AsO, le niveau supérieur D peut donc être un état $^2\Pi(b)$, $^2\Delta(b)$ ou $^2\Sigma$ conformément à la règle de sélection $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$. Le nombre peu élevé de séries observées dans chacune des bandes écarte l'hypothèse d'une transition interdite $^4\Sigma-^2\Pi$, $^4\Pi-^2\Pi$ ou $^4\Delta-^2\Pi$.

Hypothèse d'un niveau supérieur $^2\Pi(b)$.

Les résultats suivants permettent de rejeter cette hypothèse. Dans les sous-bandes $D \rightarrow ^2\Pi_{1/2}$, la branche P_{11} est très faible. Elle est totalement absente sur nos clichés dans certaines bandes alors qu'elle devrait apparaître intense en émission. Dans l'interprétation proposée précédemment, on a admis que le dédoublement de spin est inférieur à $0,2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui paraît peu probable pour un état $^2\Pi$. La sous-bande (0,1) du sous-système $D \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ est située dans le domaine spectral d'utilisation le plus favorable de l'appareil dispersif, ce qui a permis de séparer des raies de rotation dont l'écart en nombres d'ondes est de $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Les

raies de rotation des trois séries présentes paraissent simples même pour des valeurs du nombre quantique voisines de 24,5. Or, le dédoublement Λ de l'état inférieur doit donner un écart de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ entre les composantes. Le dédoublement dû à l'état supérieur ${}^2\pi(b)$ est plus faible et doit varier proportionnellement à J^2 , alors que celui de l'état ${}^2\pi_{\frac{1}{2}}(a)$ varie proportionnellement à J . Par suite, on devrait pouvoir observer, dans cette hypothèse, un dédoublement des raies de rotation.

Hypothèse d'un niveau supérieur ${}^2\Delta(b)$.

On peut écarter cette hypothèse pour des raisons analogues à celles discutées ci-dessus. Le dédoublement de spin de l'état supérieur est pratiquement nul. Le dédoublement Λ d'un état ${}^2\Delta$ étant toujours très faible, on devrait alors mesurer un écart entre les composantes correspondant au dédoublement Λ dû à l'état inférieur ${}^2\pi(a)$. Dans ces conditions, dans la transition $(0,1)$ du système $D \rightarrow X^2\pi_{\frac{1}{2}}$, on devrait, pour des valeurs de J voisines de 24,5, observer des composantes séparées de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. La série la plus intense observée correspond à la branche Q_{11} dans le cas des sous-bandes $D \rightarrow {}^2\pi_{\frac{1}{2}}$ alors qu'elle devrait correspondre à la branche ${}^R Q_{21}$.

Hypothèse d'un état ${}^2\Sigma$.

L'analyse de la structure de rotation des transitions étudiées fait apparaître que les séries observées ont une intensité conforme à celle que l'on doit attendre dans le cas d'une transition ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\pi(a)$, c'est-à-dire branche Q_{11} intense, ${}^R Q_{21}$ plus faible, branches P_{11} et ${}^S R_{21}$ faibles. Cette hypothèse permet d'expliquer la superposition des séries dans certaines transitions et leur décalage dans d'autres. L'absence de dédoublement Λ et la valeur nulle trouvée pour la constante de couplage permettent d'attribuer le niveau supérieur à un niveau ${}^2\Sigma$.

Détermination des constantes de l'état supérieur.

Les constantes de rotation ont été obtenues de la même manière que celles de l'état inférieur. Leurs valeurs sont données dans le tableau XXXIV.

TABLEAU XXXIV

v'	0	1	2
$B'_v(\text{cm}^{-1})$	0,3885	0,3857	0,3829

$$B'_e = 0,3899 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha'_e = 0,0028 \text{ cm}^{-1}$$

La distance internucléaire déduite de la relation VI-2 est :

$$r'_e = 1,811 \text{ Å}$$

Les constantes de vibration calculées à partir des origines ν_0 sont :

$$\omega'_e = 616,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega'_e x'_e = 4,70 \text{ cm}^{-1}$$

On a pu à l'aide de ces résultats déterminer ν_{00} et les nombres d'ondes des origines ν_0 de chaque sous-bande. Ces valeurs ainsi que les nombres d'ondes des origines utilisés dans nos calculs sont reportés dans le tableau XXXV.

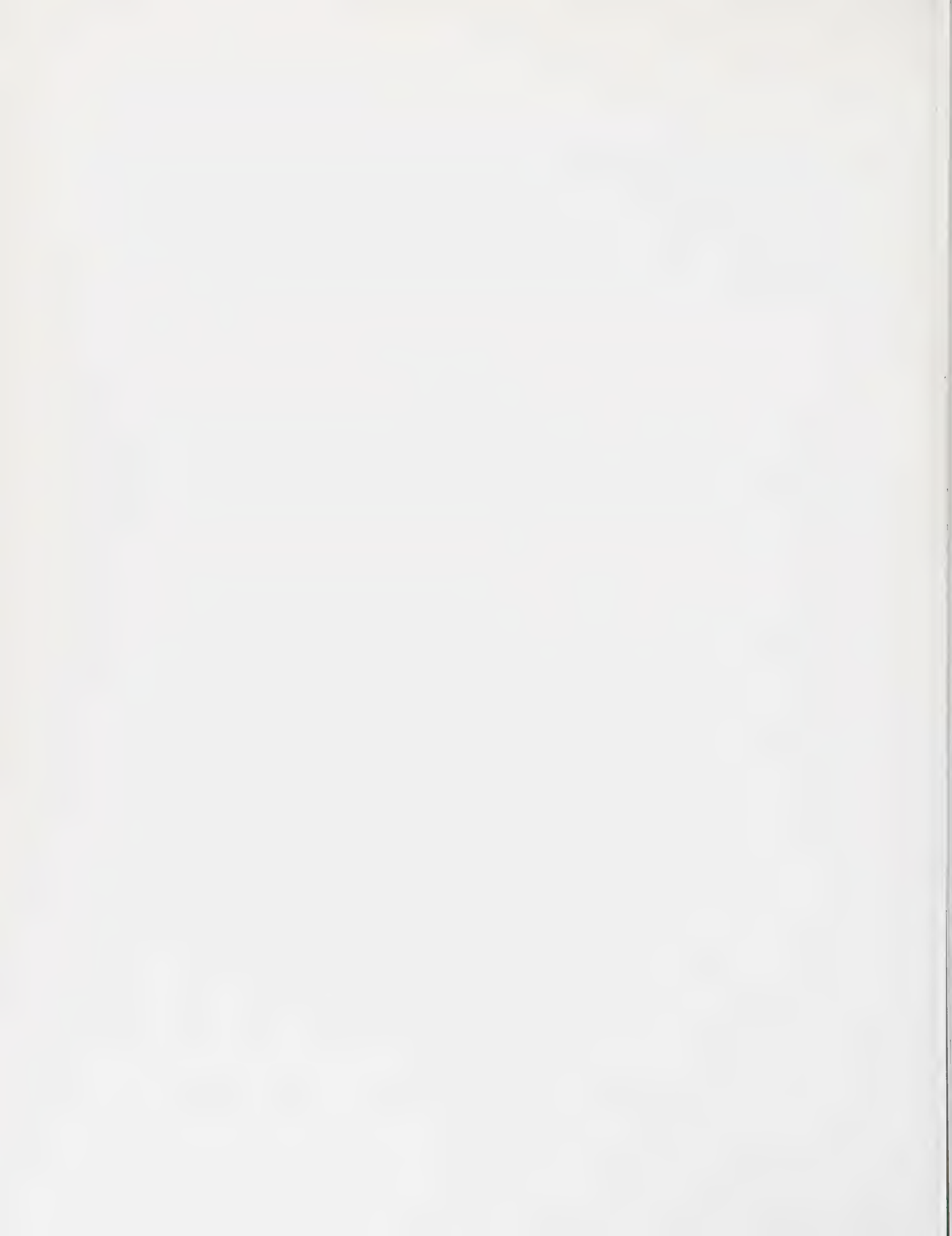
TABLEAU XXXV

$$\nu_{00} = 38.111,9 \text{ cm}^{-1}$$

(v', v'')	ν_0 calculé (cm^{-1})	ν_0 utilisé (cm^{-1})
(0,0)	38.624,6	38.624,7
(0,1)	37.667,1	37.667,2
	37.641,7	37.641,9
(0,2)	36.719,9	36.719,8
(1,0)	39.230,9	39.231,7

(v', v'')	ν_0 calculé (cm^{-1})	ν_0 utilisé (cm^{-1})
(1,1)	38.272,9	38.274,1
	37.248,3	37.248,6
(1,3)	36.390,2	36.389,2
(2,0)	39.829,2	39.829,4
(2,3)	36.987,8	36.987,7

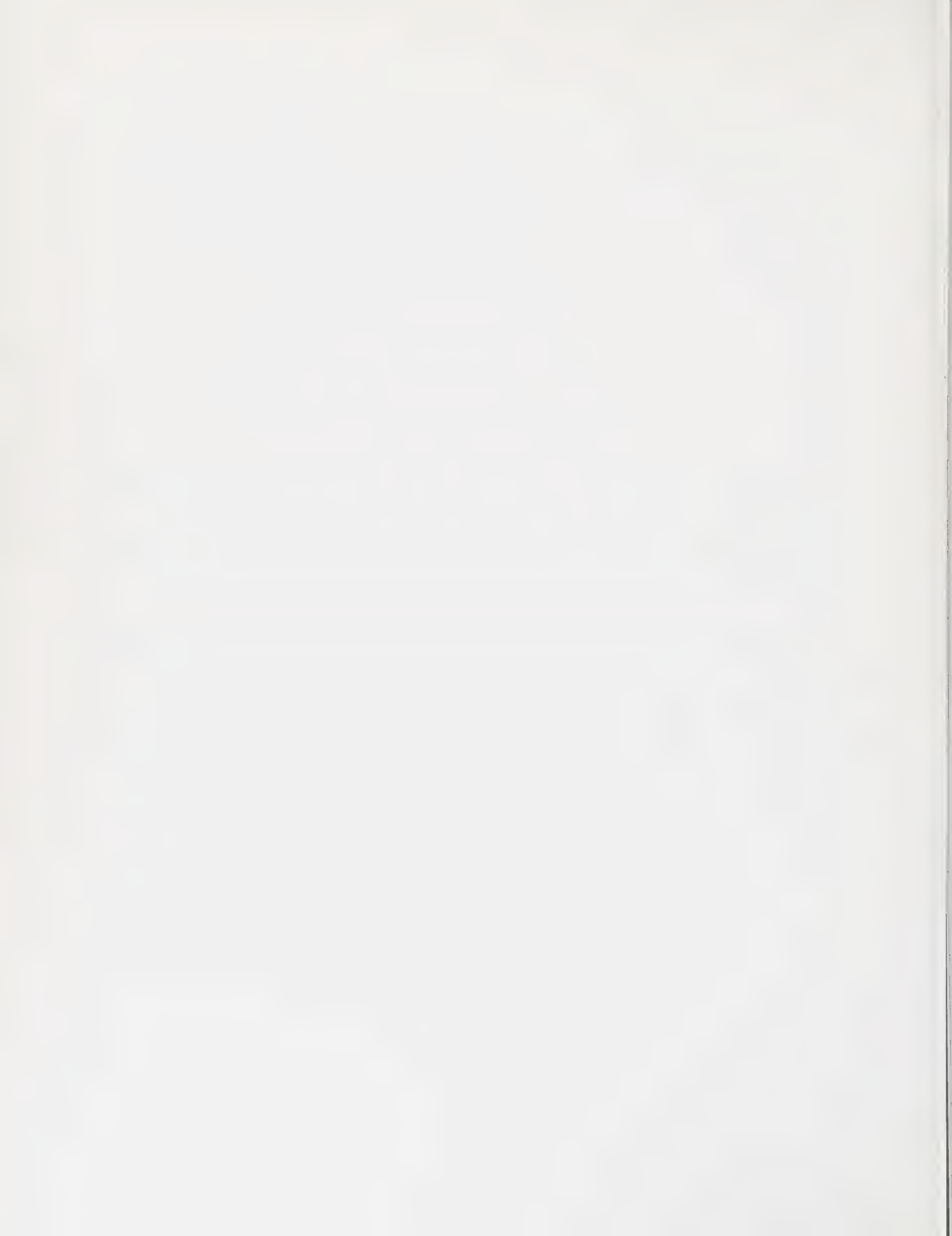
L'état A étudié récemment par Klynning est un état $^2\Sigma$ qui doit appartenir à la configuration (2). Par analogie avec les molécules NO, PO, SbO, on peut supposer que l'état C est un état $^2\Delta$ pouvant appartenir à la configuration (3). Quant à l'état $D^2\Sigma$, il peut appartenir soit à la configuration (2), soit à la configuration (4).



C O N C L U S I O N

L'étude du rayonnement ultra-violet émis par une décharge de haute fréquence dans un mélange de néon, d'oxygène et de vapeur d'arsenic a permis d'observer de nouvelles transitions de la molécule AsO et de les classer dans les tableaux de Deslandres des systèmes $D \rightarrow X$ et $C \rightarrow X$.

L'analyse de la structure de rotation de plusieurs bandes du système $D \rightarrow X$ nous a permis d'attribuer ce système à une transition $^2\Sigma - ^2\Pi$. A l'aide de la valeur de la constante B''_0 donnée par Klynning⁽⁵⁾, on a pu déterminer les constantes de rotation de l'état fondamental et de l'état supérieur et les distances entre les noyaux des atomes d'arsenic et d'oxygène dans la molécule AsO.



NOTE APRES REDACTION

Après la rédaction de ce mémoire, nous avons pris connaissance du travail de J.H.Callomon et J.E.Morgan publié récemment dans le numéro de novembre 1965 de la revue Proceeding of Physical Society, volume 86, page 1091, et relatif à l'analyse de rotation du spectre électronique de la molécule AsO. Ces résultats confirment notre attribution du système D → X à une transition entre un état $^2\Sigma$ et l'état fondamental $^2\Pi^{(10)}$.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M.C. de WATTEVILLE, Zeits.f.Wiss.Phot., 7, (1909), p.279
- (2) F.C. CONNELLY, Proc.Phys.Soc.London, A46, (1934), p.790
- (3) F.A. JENKINS and L.A. STRAIT, Phys.Rev., 47, (1935), p.136
- (4) F. MORGAN and E.N. SHAWHAN, Phys.Rev., 47, (1935), p.192
- (5) L. KLYNNING, Naturwissenschaften, 49, (1962), n°11, p.252
- (6) S.V.J. LAKSHMAN and P.TIRUVENGANNA RAO, Indian J.Phys., 34, n°6, (1960), p.278
- (7) C.V.V.S.N.K. SANTARAM and P. TIRUVENGANNA RAO, Proc.Phys.Soc., 79, n°6, (1962), p.1093
- (8) E. MIESCHER, Helv.Phys.Acta, 29, n°4, (1956), p.401
- (9) M. VENKATARAMANAIAH and S.V.J. LAKSHMAN, Ind.J.Phys., 38, n°4, (1964), p.209
- (10) J.d'INCAN et J.P. GOURE, C.R., 261, (1965), p.3086
- (11) Ch. DEWITT COLEMAN, W.R. BOZMAN, W.F. MEGGERS, National Bureau of Standards Monograph 3, (1960)
- (12) E. HILL and J.M. VAN VLECK, Phys.Rev., 32, (1928), p.261
- (13) R.S. MULLIKEN, Rev.of Modern Phys., (1930)
- (14) G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, Van Norstrand Company, (1959)
- (15) R.C. JOHNSON, Introduction to molecular spectra, Methuen, London, (1949), p.196
- (16) L.T. EARLS, Phys.Rev., 48, (1935), p.423
- (17) J. RUAMPS, Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Lille, (1957)
- (18) Physics To-day, 17 n°2, (1964), p.48

Vu :

les membres du Jury :

MM. J. JANIN

J. d'INCAN

R. GRANDMONTAGNE

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 31 janvier 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS



